

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-048656

(43)Date of publication of application : 20.02.1996

(51)Int.Cl.

C07C211/54
C07C211/56
C07C217/92
C08L 65/00
C09K 11/06
H01L 51/00
H05B 33/14

(21)Application number : 07-043564

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.02.1995

(72)Inventor : NAKATANI KENJI
INOUE TETSUJI

(30)Priority

Priority number : 06 14379
06145293

Priority date : 08.02.1994
03.06.1994

Priority country : JP
JP

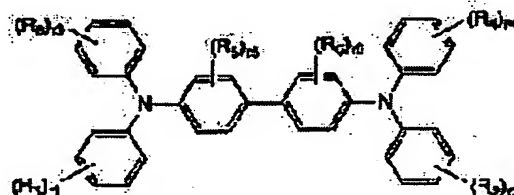
(54) COMPOUND FOR ORGANIC EL ELEMENT AND ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a compound which can be used as an organic EL element, particularly as a hole infusion transporting layer, because it shows prolonged emission life and high brilliance of high durability and reliability.

CONSTITUTION: This compound is represented by the formula (R1-R4 are each an aryl, an alkyl, an alkoxy, amino, halogen; r1-r4 are each 0-5; R5-R6 are each an alkyl, alkoxy, amino, halogen; r5, r6 are each 0-4), for example, N,N,N',N'- tetra(3-biphenyl) benzidine. This compound is obtained by heating a di(biphenyl) amine compound and a diiodo-biphenyl, or N,N'-diphenylbenzidine and a iodobiphenyl in combination, respectively, in the presence of copper.

This compound has a high melting point, high glass transition point and the thin film formed by metallization or the like is clear and forms a stabilized amorphous smooth thin film even over the room temperature, thus it can be formed into a thin film by itself in no



need of a resin binder.

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

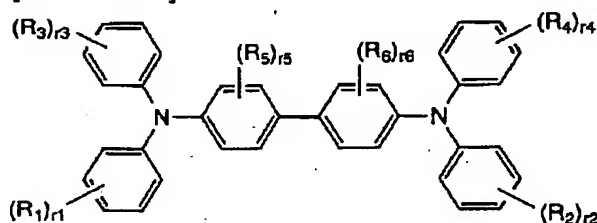
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A compound for organic EL devices which is a tetra aryl diamine derivative expressed with the following-ization 1.

[Formula 1]



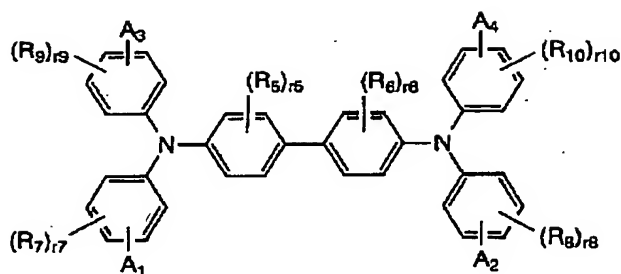
In the [-izing 1, R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 , An aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and at least one in R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 is an aryl group. r_1 , r_2 , r_3 , and r_4 are the integers of 0, or 1-5, respectively, the sums of r_1 , r_2 , r_3 , and r_4 are one or more integers, and at least one aryl group exists as $R_1 - R_4$. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively:]

[Claim 2] A compound for organic EL devices of claim 1 which 2-4 in said $R_1 - R_4$ are an aryl group, and at least two in these aryl groups have combined with the para position or a meta position to a connecting position of N.

[Claim 3] A compound for organic EL devices of claim 2 whose at least one aryl group in said $R_1 - R_4$ is a phenyl group.

[Claim 4] It is expressed with the following-ization 2. One compound for organic EL devices of claims 1-3.

[Formula 2]

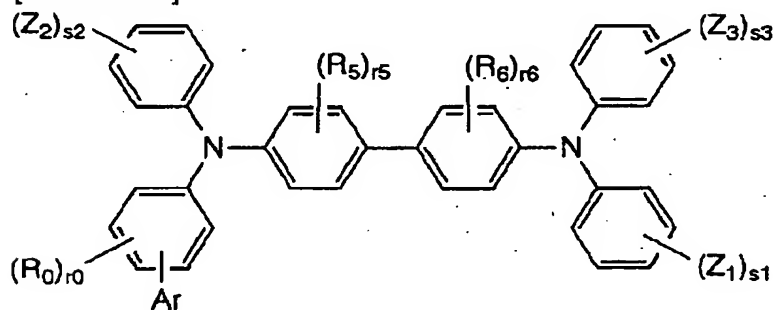


In the [-izing 2, A_1 , A_2 , A_3 , and A_4 are phenyl groups combined with the para position or a meta position to the connecting position of N, respectively, and these may be the same or may differ. R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 5] A compound for organic EL devices of claim 2 whose at least one aryl group in said $R_1 - R_4$ is a naphthyl group, an anthryl group, a pyrenyl group, a peri RENIRU group, or the Kolone Nils group.

[Claim 6] A compound for organic EL devices of claim 1, 2, or 5 expressed with the following-ization 3.

[Formula 3]

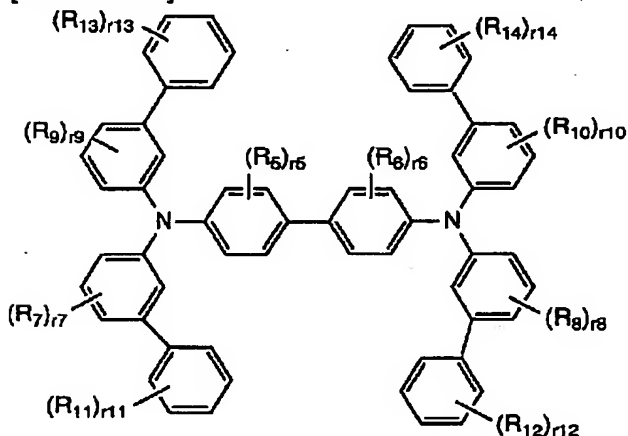


In the [-izing 3, Ar expresses the aryl group combined with the para position or a meta position to the connecting position of N. Z_1 , Z_2 , and Z_3 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. However, although at least one in Z_1 , Z_2 , and Z_3 expresses the aryl group combined with the para position or a meta position to the connecting position of N, It does not become a phenyl group which Ar, Z_1 , Z_2 , and Z_3 combine with the para position or a meta position to the connecting position of N simultaneously. s_1 , s_2 , and s_3 are the integers of 0, or 1-5, respectively, and the sums of s_1 , s_2 , and s_3 are one or more integers. R_0 expresses an alkyl group, an alkoxy group, an

aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_0 is an integer of 0, or 1-4, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 7] One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 4.

[Formula 4]

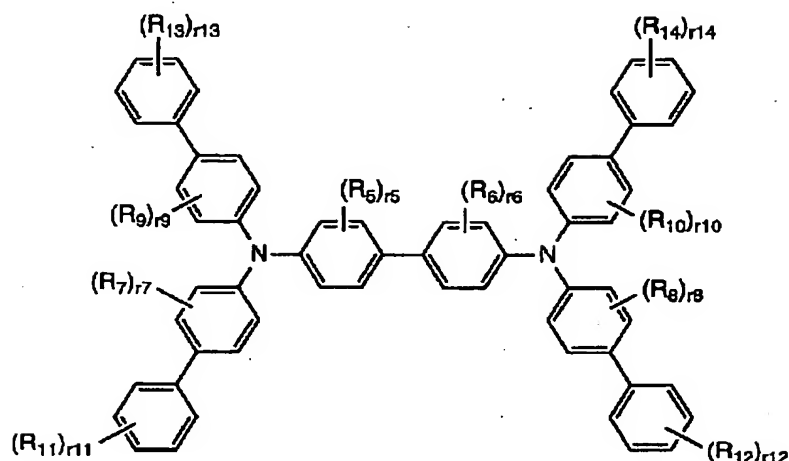


In the [izing 4, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 8] A compound for organic EL devices of claim 7 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 9] One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 5.

[Formula 5]

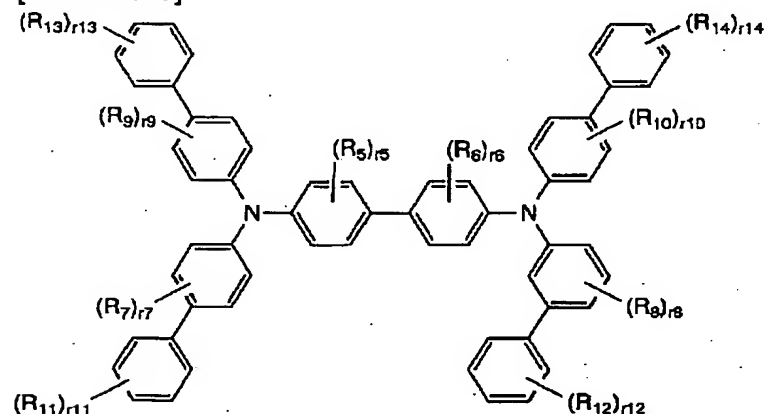


In the [izing 5, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 10]A compound for organic EL devices of claim 9 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 11]One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 6.

[Formula 6]



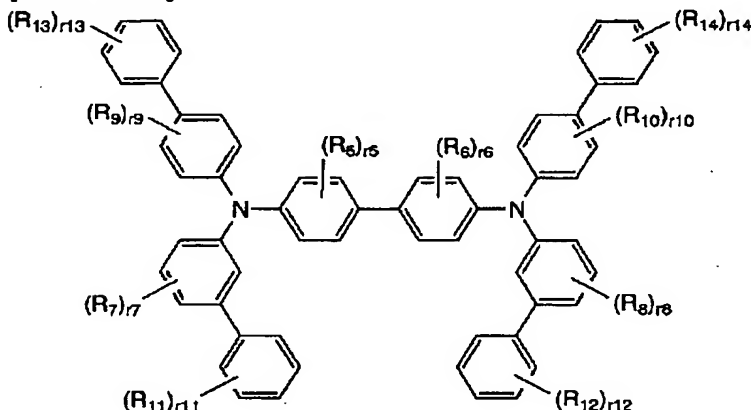
In the [izing 6, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an

amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 12] A compound for organic EL devices of claim 11 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 13] One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 7.

[Formula 7]

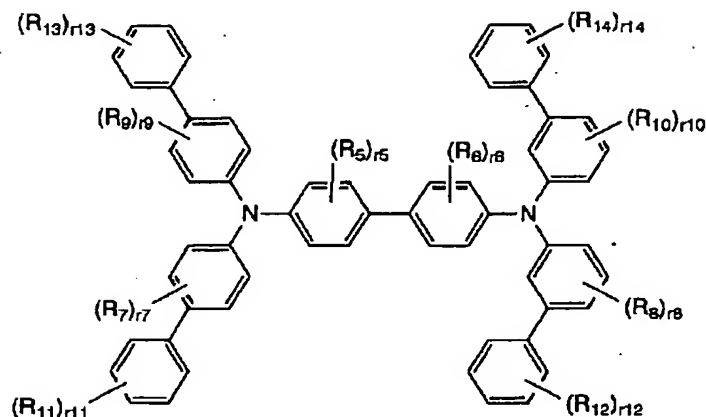


In the [-izing 7, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 14] A compound for organic EL devices of claim 13 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 15] One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 8.

[Formula 8]

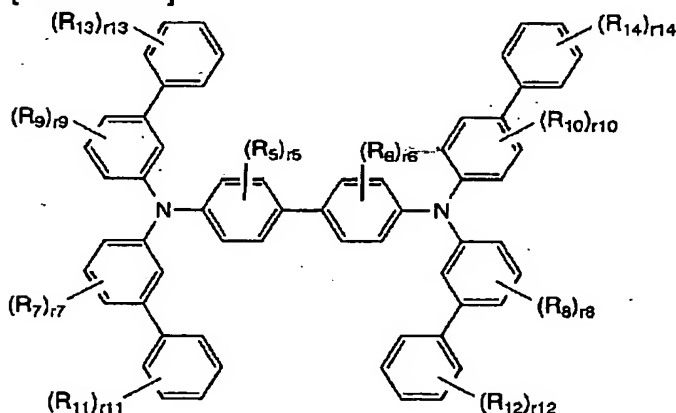


In the [izing 8, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 16]A compound for organic EL devices of claim 15 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 17]One compound for organic EL devices of claims 1-4 expressed with the following-ization 9.

[Formula 9]



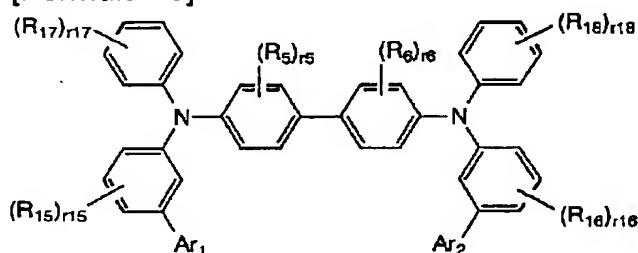
In the [izing 9, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ.

r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 18] A compound for organic EL devices of claim 17 said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

[Claim 19] A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 10.

[Formula 10]

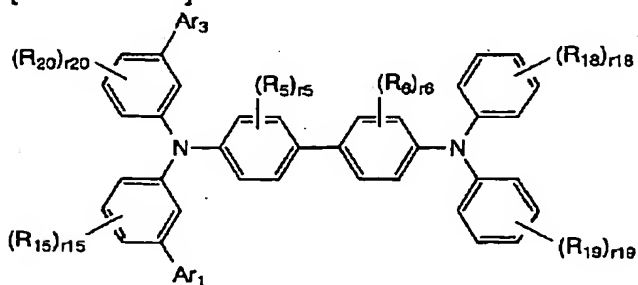


In the [-izing 10, Ar_1 and Ar_2 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{16} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{16} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{17} and R_{18} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{17} and r_{18} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 20] A compound for organic EL devices of claim 19 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{17} , and whose r_{18} are 0, respectively.

[Claim 21] A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 11.

[Formula 11]



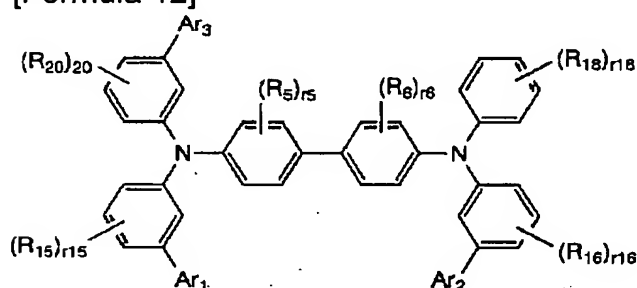
In the [-izing 11, Ar_1 and Ar_3 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the

same or may differ. r_{15} and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{15} and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{18} and r_{19} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 22]A compound for organic EL devices of claim 21 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{18} , r_{19} , and whose r_{20} are 0, respectively.

[Claim 23]A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 12.

[Formula 12]

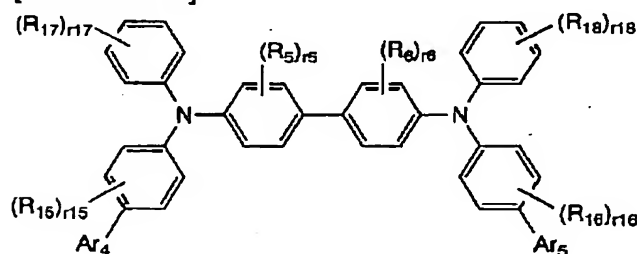


In the [-izing 12, Ar_1 , Ar_2 , and Ar_3 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} , R_{16} , and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} , r_{16} , and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_{18} is an integer of 0, or 1-5. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 24]A compound for organic EL devices of claim 23 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{18} , and whose r_{20} are 0, respectively.

[Claim 25]A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 13.

[Formula 13]



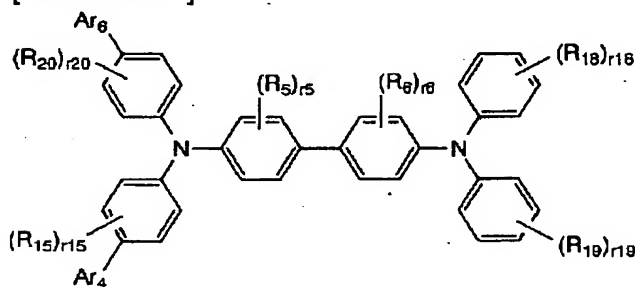
In the [-izing 13, Ar_4 and Ar_5 express an aryl group, respectively, and these may be the

same or may differ. R_{15} and R_{16} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{16} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{17} and R_{18} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{17} and r_{18} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 26]A compound for organic EL devices of claim 25 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{17} , and whose r_{18} are 0, respectively.

[Claim 27]A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 14.

[Formula 14]

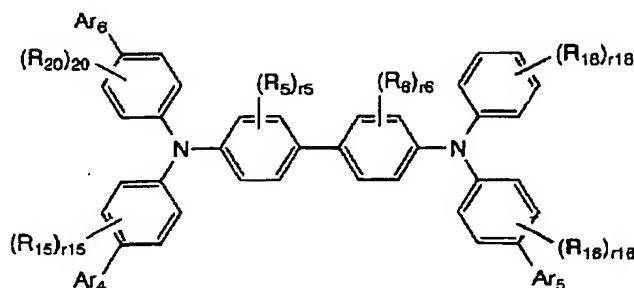


In the [-izing 14, Ar_4 and Ar_6 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} and R_{19} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{18} and r_{19} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 28]A compound for organic EL devices of claim 27 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{18} , r_{19} , and whose r_{20} are 0, respectively.

[Claim 29]A compound for organic EL devices of claim 1, 2, 5, or 6 expressed with the following-ization 15.

[Formula 15]



In the [izing 15, Ar_4 , Ar_5 , and Ar_6 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} , R_{16} , and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} , r_{16} , and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_{18} is an integer of 0, or 1-5. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

[Claim 30]A compound for organic EL devices of claim 29 said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{18} , and whose r_{20} are 0, respectively.

[Claim 31]An organic EL device which has at least one layer of layers containing at least one or more sorts of one compound for organic EL devices of claims 1-30.

[Claim 32]An organic EL device of claim 31 which has at least one layer of layers containing at least one or more sorts of mixtures of a compound which has at least one or more sorts and an electron injection transportation function of said compound for organic EL devices.

[Claim 33]An organic EL device of claim 32 whose compound which has said electron transportation function is tris(8-quinolinolato) aluminum.

[Claim 34]An organic EL device of claim 32 or 33 whose layer containing said mixture is a luminous layer.

[Claim 35]One organic EL device of claims 31-34 which dope a fluorescence substance to at least one layer of layers containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices.

[Claim 36]An organic EL device of claim 35 in which said fluorescence substance is rubrene.

[Claim 37]One organic EL device of claims 31-36 which a layer containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices is a hole-injection transporting bed, and have this hole-injection transporting bed and luminous layer.

[Claim 38]An organic EL device of claim 37 constituted above two-layer [from which a presentation of said hole-injection transporting bed differs].

[Claim 39]An organic EL device of claim 38 with which at least one layer of said hole-injection transporting bed contains a polythiophene.

[Claim 40]One organic EL device of claims 37-39 which have an electron injection transporting bed.

[Claim 41]A layer containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices is a layer which has a hole-injection transportation function, A layer which has a layer or an electron injection transportation function to have a luminescence function in contact with this layer is provided, An organic EL device of claim 31, 35, or 36 whose difference of the ionization potential I_p with a layer which has a layer which has said hole-injection transportation function, a layer which has said luminescence function, or an electron injection transportation function is 0.25 eV or more.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the compound for organic EL devices and organic electroluminescence (electroluminescence) element which are tetra aryl diamine derivatives.

[0002]

[Description of the Prior Art]By irradiating with light conventionally, produce conductivity, electric charge generation, etc., namely, the low-molecular-weight organic compound which has light and an electronic function, In itself, in order not to have thin-film-forming ability in many cases and to form a thin film, it was required to apply on a substrate and to thin-film-ize in the state where distributed binder resin, therefore it diluted. Even when it had thin-film-forming ability by itself by methods, such as vacuum deposition, thin film stability is insufficient and it was easy to start physical changes, such as a phase transition.

[0003]On the other hand, although indicated by JP,2-277071,A about the specific tetra aryl diamine system compound as a material which forms the photosensitive layer of an electro photography photo conductor, the use as a compound for organic EL devices is not suggested at all.

[0004]On the other hand, an organic EL device has the composition which sandwiched the thin film containing a fluorescence organic compound by the negative pole and the anode, It is an element which makes an exciton (exciton) generate and is made to emit light using discharge (fluorescence and phosphorescence) of the light at the time of this exciton being deactivated by making an electron and an electron hole (hole) pour in and recombine with said thin film.

[0005]The feature of this organic EL device is that the high-intensity surface light about 100 - 100000 cd/m² is possible by the low voltage not more than 10V, and luminescence from blue to red is possible by choosing the kind of fluorescence substance.

[0006]However, the problem of an organic EL device is that a luminescence life is short and endurance and reliability are low, and is as this cause, [0007]** Physical change of an

organic compound (an appearance, growth, etc. of the grain boundary cause unevenization of an interface, and cause degradation of the electric charge pouring ability of an element, a short circuit, and a dielectric breakdown.) If especially a with a molecular weight of 500 or less low molecular weight compound is used, an appearance and growth of the grain boundary will take place and membranous will fall remarkably. Even if ruined, an appearance and growth of the remarkable grain boundary take place, decline in luminous efficiency and leak of current are caused, and it stops emitting light. It also becomes a cause of the dark spot which is a partial nonluminescent part.

[0008]** Oxidation and exfoliation of the negative pole (in order to make pouring of an electron easy, Mg, Li, Na, aluminum, etc. are used for the negative pole as small metal of a work function, but as for these metal, it reacts to the moisture in the atmosphere, or oxygen, or exfoliation with an organic layer takes place, and electric charge pouring becomes impossible) When membranes are formed especially by the wet methods, such as a spin coat, in order that the residual solvent and decomposition product at the time of membrane formation may promote oxidation reaction of an electrode, exfoliation of an electrode takes place and it is easy to generate a dark spot.

[0009]** Luminous efficiency is low and there is much calorific value (since current is sent in an organic compound, an organic compound must be placed under high field intensity, and generation of heat is not escaped.). Degradation and destruction of an element take place by melting of an organic compound, crystallization, a pyrolysis, etc. for the heat.

[0010]** Photochemical change, electrochemical change, etc. of an organic compound layer are mentioned.

[0011]As a means to solve these technical problems, the organic EL device, with which the electron hole (hole) pouring transportation belt comprised a hole injectional porphyrin compound and the third class of electron hole transportability aromatic amine is indicated by JP,63-295695,A (correspondence U.S. Pat. No. 4720432 specification). Specifically in Examples 1, 10, and 11 of above-mentioned JP,63-295695,A, The transparent anode of indium and stannic acid ghost covering glass, the copper phthalocyanine for hole injections (PC-10) (35 nm) Or 37.5 nm, 1,1'-bis(4-di-p-tolylamino phenyl)cyclohexane for hole transportation (ATA-1) (35 nm) Or 37.5 nm, the object for luminescence, the aluminumtrisoxine (60 nm) for electron injection transportation (CO-1), and the organic EL device formed with the Mg-Ag cathode (200 nm) are indicated. And when this element is made to drive by constant current density for 500 hours, in 5 mA/cm^2 : an initial output -- 0.05 mW/cm^2 (37.5% of decreasing rate) from 0.08 mW/cm^2 -- in 20 mA/cm^2 : 0.066 mW/cm^2 (86.7% of decreasing rate) from 0.45 mW/cm^2 -- in 40 mA/cm^2 , it is falling to $<0.1 \text{ mW/cm}^2$ (decreasing rate $> 91.3\%$) from 1.15 mW/cm^2 . As the third class of electron hole transportability aromatic amine of further others, in Examples 12 and 13. Although N,N,N',N'-tetra-p-tolyl 4,4'-diaminobiphenyl (ATA-7) and N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl (ATA-8) (37.5 nm) are indicated, The initial output of the former to the

current density is small, and **** and the latter are falling [loss of power] 60% 62.5%.

[0012]doria -- although the combination of reel amine (ATA-1) and tetraarylamine (ATA-7) is indicated by Examples 14 and 15, this also has a small initial output to the current density, and loss's of power is large. When it drives with high current density noting that a practical use level is not reached still more as a life of a light emitting device but I will obtain high-output (high-intensity) luminescence especially corresponding to a practical use level so that these results may show, the loss of power near initial motion is rapid.

[0013]The third class of electron hole transportability aromatic amine especially chosen as a U.S. Pat. No. 5061569 specification or JP,5-234681,A is indicated in order to improve this rapid loss of power. Specifically, the aromatic component combined with the nitrogen atom of the tertiary amine including at least two tertiary-amine ingredients is a compound containing at least two fused aromatic rings. However, even if it uses these specific the third class of electron hole transportability aromatic amine, it is dramatically difficult to obtain luminescence stable over the long time, and it is still insufficient as a life of the light emitting device of a practical use level.

[0014]Since the heat characteristic is low as for this, the third class of electron hole transportability aromatic amine currently concretely indicated by the above-mentioned specification or the above-mentioned gazette, When the thin film stability in an amorphous state becomes insufficient and it is used for an organic EL device by generation of heat resulting from the Joule heat of an element, it is thought that luminous efficiency is low, and a luminescence life is short, and endurance and reliability fall.

[0015]Since a transparent electrode needs below the small thing (10-30ohm/**) of surface resistance, ITO glass etc. are used. However, according to observation of a scanning tunneling microscope (STM) and an atomic force microscope (AFM), there is unevenness of about 40 nm with 20 nm and EB vacuum evaporation board by a weld slag film formation substrate, there is surface roughness by the damage at the time of ITO patterning further, and it is in the environment where crystallization of an organic thin film is easy to be promoted.

[0016]In order to improve this, a policy, such as providing metal content phthalocyanine and non-metal phthalocyanines in the ITO surface, or carrying out the spin coat of (the above-mentioned U.S. Pat. No. 4720432 specification or above-mentioned JP,63-295695,A), and the polyallylene vinylene, has been taken. However, metal content phthalocyanine and non-metal phthalocyanines are micro crystallite, and an effect does not necessarily show up, Since polyallylene vinylene was the uneven film which ITO received the damage from acid at the time of conversion, or oxidation of the electrode promoted with the residual solvent etc., or formed membranes in the spin coat, the reliability of the element did not carry out improvement.

[0017]On the other hand, the EL element which provided the mixed layer which mixed two or more sorts of compounds in which functions differ for the purpose of improvement in element performance is proposed variously these days. For example, to JP,2-250292,A.

The purport that the thin film or mixture thin film of a laminated structure of the organic compound which has electron hole transportation ability and a luminescence function for the purpose of improvement in luminosity and endurance, and the organic compound which has electron transportation ability is used for a luminous layer, Using for a luminous layer the mixture thin film of the organic compound which has an electron hole transportation function, and the fluorescence organic compound which has electron transportation ability is proposed by JP,2-291696,A. Providing the mixed layer which mixed the charge of an electric charge injecting material and the organic fluorescent substance between the electric charge pouring layer and the luminous layer for the purpose of improvement in luminous efficiency and light emitting luminance in JP,3-114197,A is proposed. Providing the mixed layer which includes in JP,3-190088,A the component of both the layers that meet between an electron hole transporting bed and/or an electron transport layer, and an organic luminous layer for the purpose of making easy the electron hole (hole) to a luminous layer and pouring of an electron is proposed. To JP,4-334894,A. The layer which made the compound which has a different function when it constitutes two or more organic compound layers live together, For example, the layer etc. with which the layer and electron hole transportability luminescent material containing an electron hole transportability luminescent material, and electron-transport-property material coexist are provided, light emitting luminance is made high, and raising endurance is proposed while making it possible to present various luminous hues. The mixed layer which consists of photogene and electric charge injected substances is formed between a luminous layer and an electric charge pouring layer, and reducing driver voltage is proposed by JP,5-182762,A. It shall become JP,3-289090,A from the thin film with which the organic compound of hole conduction nature and the organic complex of the rare earth metal were mixed in the luminous layer, emission-spectrum width is narrowly excellent in monochromaticity, and attaining improvement of conversion efficiency moreover is proposed. The thin film layer which consists of a mixture of an organic electric charge material and an organic luminescent material is provided, in JP,4-178487,A and a JP,5-78655,A gazette, the ingredient of an organic luminous body thin film layer prevents concentration quenching, and expands the range of choice of a luminescent material in them, and making it into a high-intensity full color element is proposed. The tilted structure layer which provided the concentration gradient in JP,4-357694,A of each ingredient which forms each class between layers is formed, and aiming at fall of driver voltage and improvement in endurance is proposed.

[0018]What used rubrene for the organic compound layer is proposed. As what doped rubrene to the organic compound layer, In the organic EL device which has an electron hole transporting bed which consists of film mixture of a hydrazine derivative as an organic compound layer, and a luminous layer of tris(8-quinolinolato) aluminum, The thing which doped rubrene to the electron hole transporting bed, or the thing which doped rubrene to the organic whole interface side half and luminous layer of the electron hole transporting

bed is proposed. In what was doped to the electron hole transporting bed, that luminescence takes place from both tris(8-quinolinolato) aluminum and rubrene. And the thing which luminous efficiency improves in what was doped to the half and luminous layer of the electron hole transporting bed, [Kanai where it is reported that the increase in the dark spot at the time of preservation can furthermore be controlled, Yashima, Sato, the collection of the 39th applied-physics relation union lecture-meeting lecture drafts, 28 p-Q-8 (1992): Sato, Kanai, the collection of organic electronics material study group (JOEM) workshop 92 drafts, 31(1992)]. What doped rubrene is proposed by the electron hole transporting bed of the triphenyl diamine derivative (TPD), and it is reported that luminosity half-life improves [Fujii, Sano, Fujita, Hamada, Shibata, the collection of the 54th applied-physics academic lecture meeting lecture drafts, and 29 p-ZC-7 (1993)].

[0019]What provided the organic compound film layer which becomes JP,2-207488,A from the layer which makes a subject p type inorganic semiconductor thin film layer and rubrene is proposed.

It is indicated that the stability of sufficient light emitting luminance and light emitting luminance is obtained.

[0020]However, in which these EL elements, it cannot be satisfied in respect of improvement in a luminescence life.

[0021]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention has the high melting point and glass transition temperature in the first place, and is excellent in a heat characteristic. The thin film stability in an amorphous state is fully obtained over a long period of time. Therefore, it is providing the compound for organic EL devices which is a specific tetra aryl diamine derivative which can thin-film-ize by itself and has light and an electronic function with little a physical change, and photochemical change and electrochemical change, without using binder resin.

[0022]It is realizing a high-intensity organic EL device with a long luminescence life, and high endurance and reliability by using this compound for organic EL devices for the second. It is realizing especially the high-intensity light emitting device of leak of the power surge at the time of the drive of an element, or current, a partial appearance and growth of a nonluminescent part, and the high-reliability that suppressed early brightness lowering further.

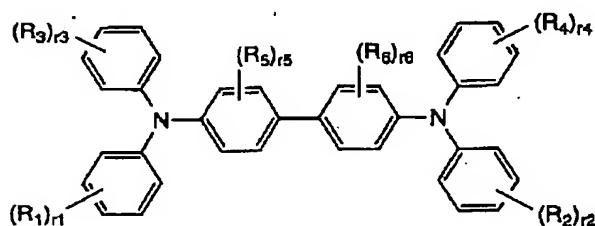
[0023]

[Means for Solving the Problem]Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (41).

(1) A compound for organic EL devices which is a tetra aryl diamine derivative expressed with the following-ization 16.

[0024]

[Formula 16]



[0025] In the [izing 16, R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 , An aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and at least one in R_1 , R_2 , R_3 , and R_4 is an aryl group. r_1 , r_2 , r_3 , and r_4 are the integers of 0, or 1-5, respectively, the sums of r_1 , r_2 , r_3 , and r_4 are one or more integers, and at least one aryl group exists as $R_1 - R_4$. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

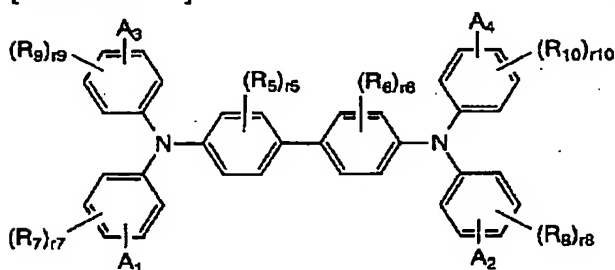
(2) A compound for organic EL devices of the above (1) which 2-4 in said $R_1 - R_4$ are an aryl group, and at least two in these aryl groups have combined with the para position or a meta position to a connecting position of N.

(3) A compound for organic EL devices of the above (2) whose at least one aryl group in said $R_1 - R_4$ is a phenyl group.

(4) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (3) expressed with the following-ization 17.

[0026]

[Formula 17]



[0027] In the [izing 17, A_1 , A_2 , A_3 , and A_4 are phenyl groups combined with the para position or a meta position to the connecting position of N, respectively, and these may be the same or may differ. R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

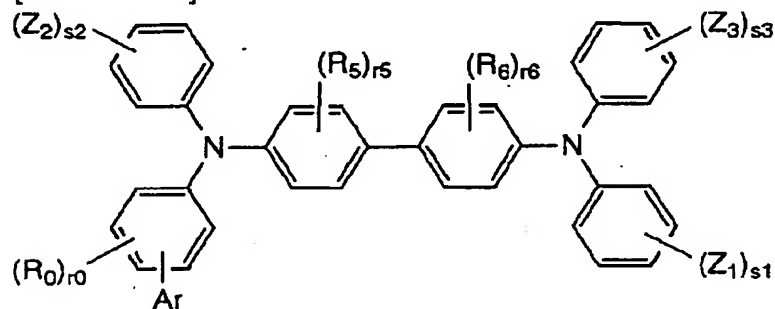
(5) A compound for organic EL devices of the above (2) whose at least one aryl group in

said $R_1 - R_4$ is a naphthyl group, an anthryl group, a pyrenyl group, a peri RENIRU group, or the Kolone Nils group.

(6) The above (1) expressed with the following-ization 18, (2), or (5) compounds for organic EL devices.

[0028]

[Formula 18]

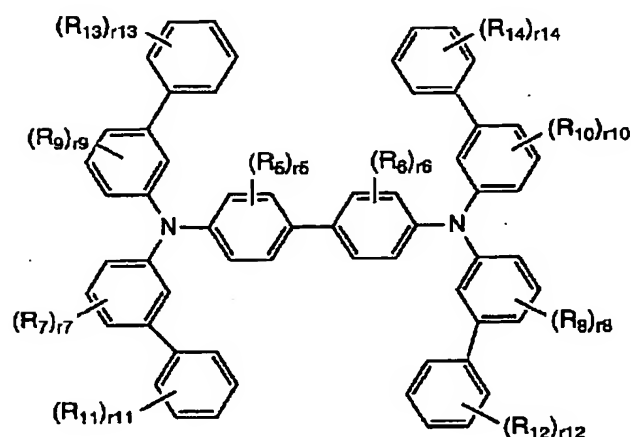


[0029] In the [-izing 18, Ar expresses the aryl group combined with the para position or a meta position to the connecting position of N. Z_1 , Z_2 , and Z_3 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom; respectively, and these may be the same or may differ. However, although at least one in Z_1 , Z_2 , and Z_3 expresses the aryl group combined with the para position or a meta position to the connecting position of N, It does not become a phenyl group which Ar, Z_1 , Z_2 , and Z_3 combine with the para position or a meta position to the connecting position of N simultaneously. s_1 , s_2 , and s_3 are the integers of 0, or 1-5, respectively, and the sums of s_1 , s_2 , and s_3 are one or more integers. R_0 expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_0 is an integer of 0, or 1-4, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(7) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 19.

[0030]

[Formula 19]



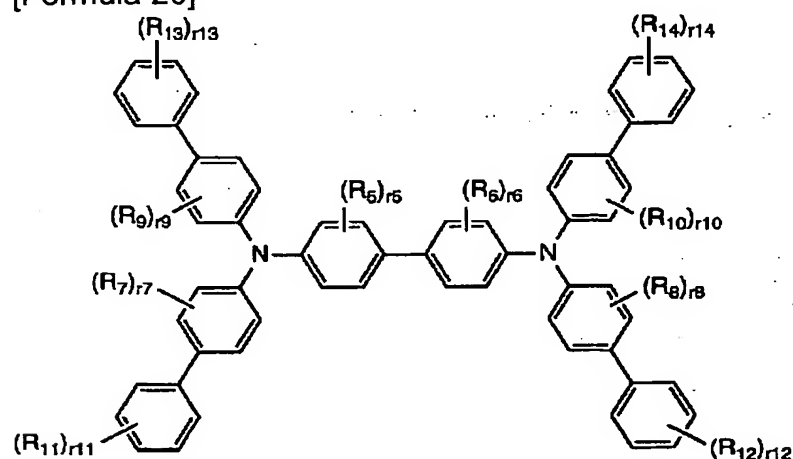
[0031] In the [-izing 19, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(8) A compound for organic EL devices of the above (7) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(9) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 20.

[0032]

[Formula 20]



[0033] In the [-izing 20, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} ,

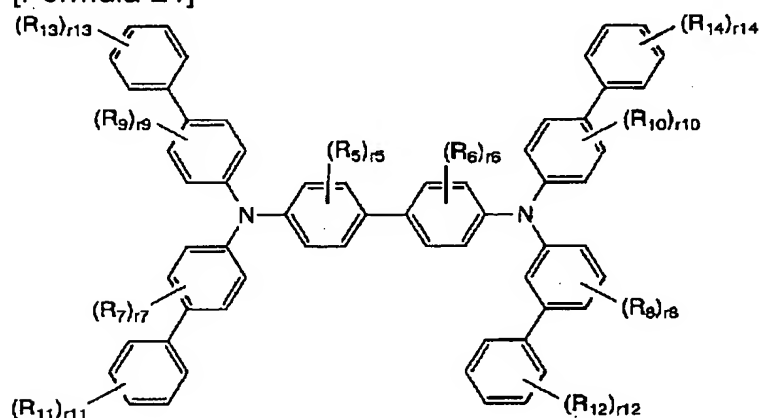
R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(10) A compound for organic EL devices of the above (9) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(11) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 21.

[0034]

[Formula 21]



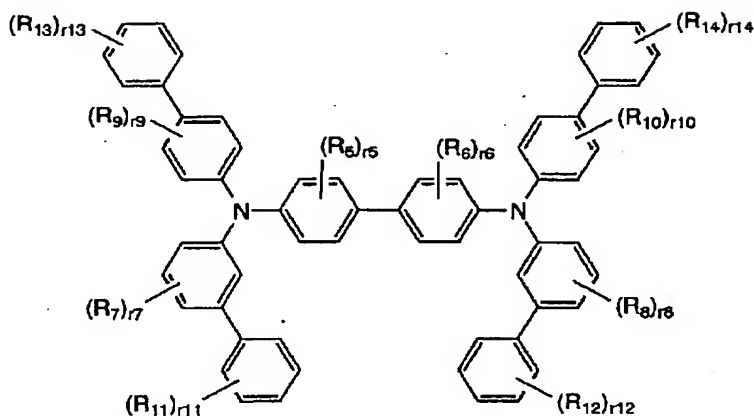
[0035] In the [-izing 21, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(12) A compound for organic EL devices of the above (11) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(13) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 22.

[0036]

[Formula 22]



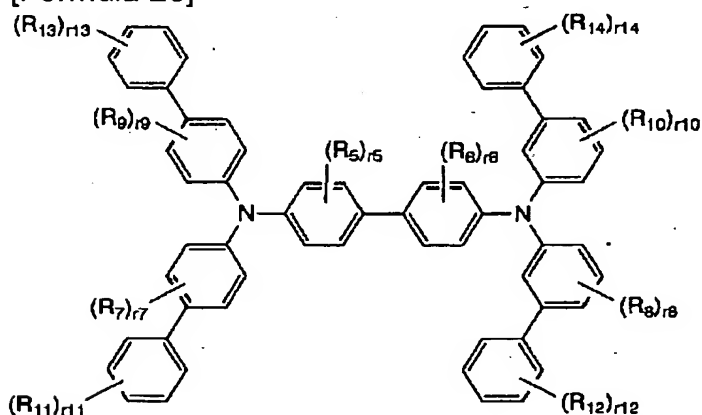
[0037] In the [-izing 22, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(14) A compound for organic EL devices of the above (13) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(15) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 23.

[0038]

[Formula 23]



[0039] In the [-izing 23, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group,

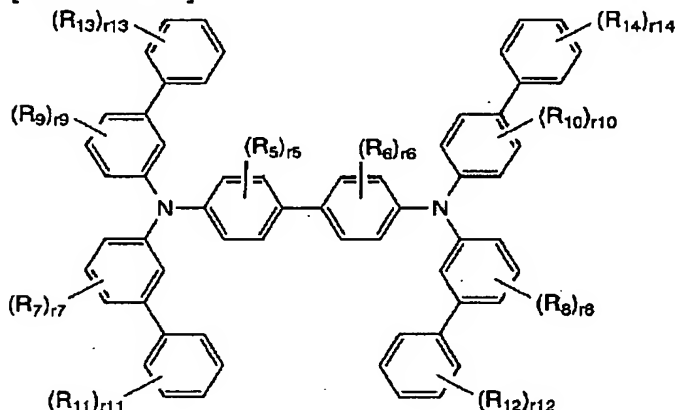
an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(16) A compound for organic EL devices of the above (15) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(17) One compound for organic EL devices of above-mentioned (1) - (4) expressed with the following-ization 24.

[0040]

[Formula 24]



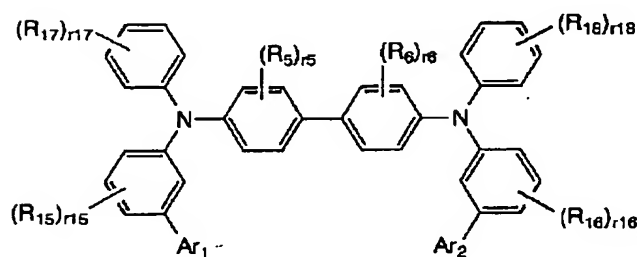
[0041]In the [-izing 24, R_7 , R_8 , R_9 , and R_{10} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_7 , r_8 , r_9 , and r_{10} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{11} , R_{12} , R_{13} , and R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{11} , r_{12} , r_{13} , and r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(18) A compound for organic EL devices of the above (17) said r_5 , r_6 , r_7 , r_8 , r_9 , r_{10} , r_{11} , r_{12} , r_{13} , and whose r_{14} are 0, respectively.

(19) The above (1) expressed with the following-ization 25, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0042]

[Formula 25]



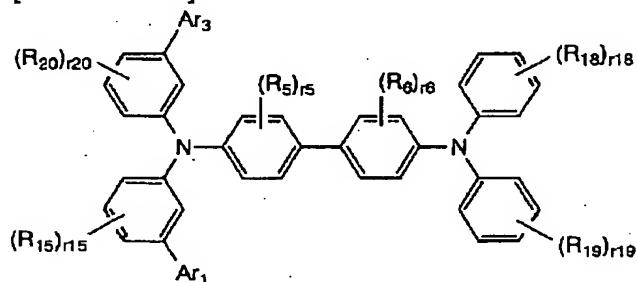
[0043] In the [-izing 25, Ar_1 and Ar_2 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{16} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{16} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{17} and R_{18} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{17} and r_{18} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(20) A compound for organic EL devices of the above (19) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{17} , and whose r_{18} are 0, respectively.

(21) The above (1) expressed with the following-ization 26, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0044]

[Formula 26]



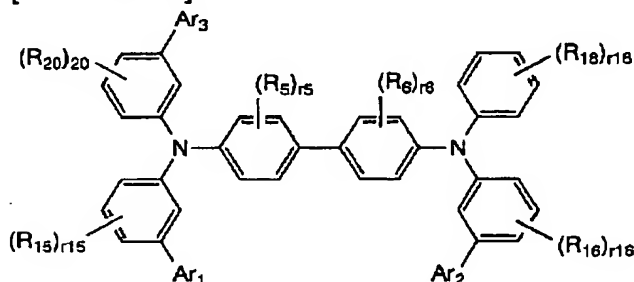
[0045] In the [-izing 26, Ar_1 and Ar_3 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} and R_{19} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{18} and r_{19} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(22) A compound for organic EL devices of the above (21) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{18} , r_{19} , and whose r_{20} are 0, respectively.

(23) The above (1) expressed with the following-ization 27, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0046]

[Formula 27]



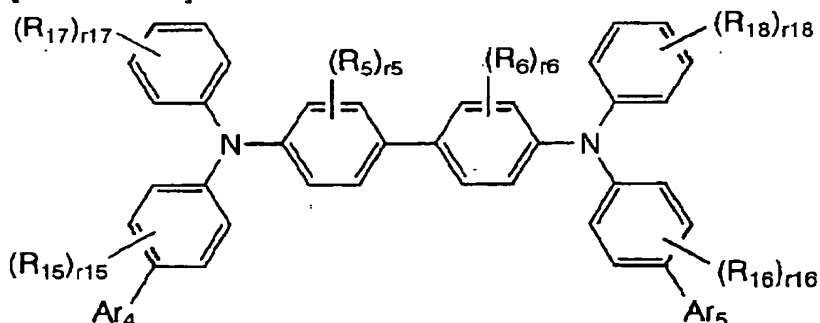
[0047]In the [-izing 27, Ar_1 , Ar_2 , and Ar_3 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} , R_{16} , and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} , r_{16} , and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_{18} is an integer of 0, or 1-5. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(24) A compound for organic EL devices of the above (23) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{18} , and whose r_{20} are 0, respectively.

(25) The above (1) expressed with the following-ization 28, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0048]

[Formula 28]



[0049]In the [-izing 28, Ar_4 and Ar_5 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{16} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may

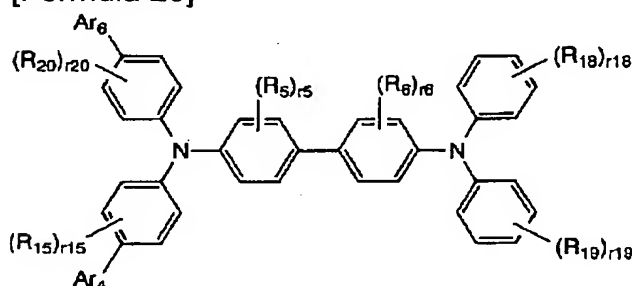
be the same or may differ. r_{15} and r_{16} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{17} and R_{18} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{17} and r_{18} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(26) A compound for organic EL devices of the above (25) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{17} , and whose r_{18} are 0, respectively.

(27) The above (1) expressed with the following-ization 29, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0050]

[Formula 29]



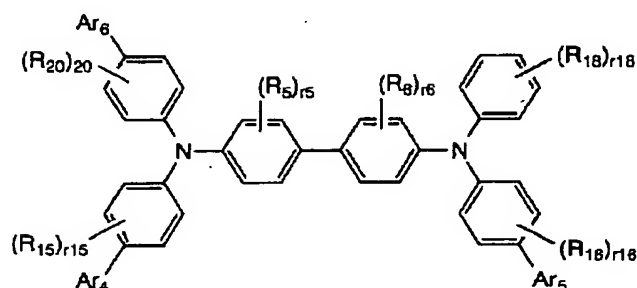
[0051] In the [-izing 29, Ar_4 and Ar_6 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} and R_{19} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{18} and r_{19} are the integers of 0, or 1-5, respectively. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(28) A compound for organic EL devices of the above (27) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{18} , r_{19} , and whose r_{20} are 0, respectively.

(29) The above (1) expressed with the following-ization 30, (2), (5), or (6) compounds for organic EL devices.

[0052]

[Formula 30]



[0053] In the [izing 30, Ar_4 , Ar_5 , and Ar_6 express an aryl group, respectively, and these may be the same or may differ. R_{15} , R_{16} , and R_{20} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_{15} , r_{16} , and r_{20} are the integers of 0, or 1-4, respectively. R_{18} expresses an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom. r_{18} is an integer of 0, or 1-5. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.]

(30) A compound for organic EL devices of the above (29) said r_5 , r_6 , r_{15} , r_{16} , r_{18} , and whose r_{20} are 0, respectively.

(31) The above (1) Organic EL device which has at least one layer of layers containing at least one or more sorts of one compound for organic EL devices of - (30).

(32) An organic EL device of the above (31) which has at least one layer of layers containing at least one or more sorts of mixtures of a compound which has at least one or more sorts and an electron injection transportation function of said compound for organic EL devices.

(33) An organic EL device of the above (32) whose compound which has said electron transportation function is tris(8-quinolinolato) aluminum.

(34) The above (32) whose layer containing said mixture is a luminous layer, or (33) organic EL devices.

(35) One organic EL device of above-mentioned (31) - (34) which dopes a fluorescence substance to at least one layer of layers containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices.

(36) An organic EL device of the above (35) in which said fluorescence substance is rubrene.

(37) One organic EL device of above-mentioned (31) - (36) which a layer containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices is a hole-injection transporting bed, and has this hole-injection transporting bed and luminous layer.

(38) An organic EL device of the above (37) constituted above two-layer [from which a presentation of said hole-injection transporting bed differs].

(39) An organic EL device of the above (38) with which at least one layer of said hole-injection transporting bed contains a polythiophene.

(40) One organic EL device of above-mentioned (37) - (39) which has an electron injection transporting bed.

(41) A layer containing at least one or more sorts of said compound for organic EL devices is a layer which has a hole-injection transportation function, A layer which has a layer or an electron injection transportation function to have a luminescence function in contact with this layer is provided, An organic EL device of the above (31) whose difference of the ionization potential I_p with a layer which has a layer which has said hole-injection transportation function, a layer which has said luminescence function, or an electron injection transportation function is 0.25 eV or more, (35), or (36).

[0054]

[Function]The tetra aryl diamine derivative expressed with ** 16 which is a compound for organic EL devices of this invention has the melting point and a high glass transition temperature, the thin film formed by the vacuum evaporation is transparent, and beyond a room temperature forms a stable amorphous state, and it shows smooth and good membraneous quality over a long period of time.

[0055]Therefore, it can thin-film-ize by itself, without using binder resin.

[0056]It is thought that this effect originates in the following things.

[0057]** The molecular weight was increased and it was made the high-melting point.

** Introduce a bulky substituent like a phenyl group with steric exclusion, and optimize the lap between molecules.

** There needs to be many conformation which a molecule can take and the rearrangement of the molecule should be barred.

[0058] π conjugated system spreads by introducing a phenyl group into $R_1 - R_4$, and making it a biphenyl group into a molecule, including hole-injection transportation units, such as N-phenyl group, mostly, and it becomes advantageous to career movement, and excels also in hole-injection transportation ability dramatically.

[0059]Therefore, by using as the compound for organic EL devices the tetra aryl diamine derivative expressed with ** 16, preferably, uniform uniform surface light is possible for the organic EL device of this invention, and in order to use for a hole-injection transporting bed, it is especially obtained by the organic compound layer by high-intensity [its] being stable over a long time in it. Although it changes also with wavelength, a 100 - 100000 cd/m^2 grade or high-intensity [beyond it] are obtained by being stabilized. The luminescence maximum wavelength of the organic EL device of this invention is about 350-700 nm.

[0060]Heat resistance and endurance are high and the drive in which element current density was stabilized beyond as for the 1 A/cm^2 grade is possible.

[0061]Since energy level becomes the optimal by using the compound for organic EL devices of this invention for an organic compound layer and a career is effectively blocked in an interface, recombination and luminescence of the stable career take place. By using the compound for organic EL devices of this invention for a hole-injection transporting bed

especially, The layer which has a luminescence function which touches this hole-injection transporting bed (a luminous layer contains luminescence and the electron injection transporting bed which serves as an electron injection transporting bed.), Or the difference of the ionization potential I_p with the electron injection transporting bed which touches this layer when a hole-injection transporting bed is a layer which has a hole-injection transportation function which serves as a luminous layer is optimized, Since the career blocking effect in an interface increases and pouring of an inferior in strength or unstable career becomes more difficult to take place very sexually, the organic compound of each class becomes difficult to receive a damage, and it is a career recombination area and a luminous region, and becomes difficult to produce the inactivation point of a career or an exciton. As a result, stable luminescence is obtained and a life improves substantially.

[0062] Since the hopping conduction path of a career will be made into a mixed layer by providing especially the organic compound layer that mixed the compound for organic EL devices of this invention, and the compound which has an electron injection transportation function as a luminous layer, Each career poured into the mixed layer moves in the inside of a very sexual more superior substance. That is, an electron hole will move in the inside of a hole-injection transportability substance, and an electron will move in the inside of an electron injection transportability substance, since it becomes difficult to happen, an organic compound becomes difficult to receive a damage, and the life of reverse polar career pouring of an EL element improves substantially.

[0063] In the composition which dopes a fluorescence substance to the organic compound layer containing the compound for organic EL devices of this invention. By using the compound for organic EL devices of this invention for a hole-injection transporting bed, When it is a layer which has a hole-injection transportation function in which the layer (a luminous layer contains luminescence and the electron injection transporting bed which serves as an electron injection transporting bed.) or hole-injection transporting bed which has a luminescence function which touches this hole-injection transporting bed serves as a luminous layer. Since the difference of the ionization potential I_p with the electron injection transporting bed which is alike and touches this layer is optimized, the career blocking effect in an interface increases and pouring of an inferior in strength or unstable career becomes difficult to take place very sexually, The organic compound of each class becomes difficult to receive a damage, and it becomes difficult to produce the inactivation point of a career or an exciton in a career recombination area or a luminous region. the case where rubrene is doped especially as a fluorescence substance -- rubrene -- by -- it has bowler transportability, and since career recombination happens, rubrene of the damage which an organic compound receives in the part pan also decreases. Since rubrene exists near the career recombination area, luminescence which the energy transfer from an exciton to rubrene happened, and the non-emanating-like inactivation decreased, and was stabilized as a result is obtained, and a life improves substantially.

[0064]

[Elements of the Invention] Hereafter, concrete composition of this invention is explained in detail.

[0065] A compound for organic EL devices of this invention (it is also called "a compound of this invention".) is a tetra aryl diamine derivative (it is also called "a compound of ** 16".) expressed with ** 16.

[0066] When ** 16 is explained, in ** 16, $R_1 - R_4$ express an aryl group, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and at least one in $R_1 - R_4$ is an aryl group. $r_1 - r_4$ are the integers of 0, or 1-5, respectively.

$r_1 - r_4$ are not simultaneously set to 0.

Therefore, $r_1 + r_2 + r_3 + r_4$ are one or more integers, and they are a number which fulfills conditions in which at least one aryl group exists. R_5 and R_6 express an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. r_5 and r_6 are the integers of 0, or 1-4, respectively.

[0067] As an aryl group expressed with $R_1 - R_4$, it may be a thing of a monocycle or many rings, and a condensed ring and a ring set are also included. Thing of a total carbon number of 6-20 may be preferred, and it may have a substituent. As a substituent in this case, an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, a halogen atom, etc. are mentioned.

[0068] As an example of an aryl group expressed with $R_1 - R_4$, A phenyl group, a tolyl group (o-, m-, p-), a pyrenyl group, a peri RENIRU group, The Kolone Nils group, a naphthyl group, an anthryl group, a biphenyl group, a phenyl anthryl group, A tolyl anthryl group etc. are mentioned, especially a phenyl group is preferred, and, as for a connecting position of an aryl group, especially a phenyl group, it is preferred that it is the 3rd place (it is a meta position to a connecting position of N) or the 4th place (it is the para position to a connecting position of N).

[0069] As an alkyl group expressed with $R_1 - R_4$, also by straight chain shape, it may have branching, and a thing of the carbon numbers 1-10 may be preferred, and may have a substituent. The thing same as a substituent in this case as an aryl group is mentioned.

[0070] As an alkyl group expressed with $R_1 - R_4$, a methyl group, an ethyl group, a propyl group (n-, i-), a butyl group (n-, i-, s-, t-), etc. are mentioned.

[0071] As an alkoxy group expressed with $R_1 - R_4$, a thing of the carbon numbers 1-6 of an alkyl part is preferred, and a methoxy group, an ethoxy basis, t-butoxy group, etc. are specifically mentioned. An alkoxy group may be replaced further.

[0072] As an aryloxy group expressed with $R_1 - R_4$, a phenoxy group, 4-methylphenoxy group, 4-(t-butyl) phenoxy group, etc. are mentioned.

[0073] As an amino group expressed with $R_1 - R_4$, Although it has a substituent also in no replacing, what has a substituent is preferred, Specifically A dimethylamino group, a

diethylamino group, a diphenylamino group, A ditolylamino group, a JIBIFENIRIRU amino group, an N-phenyl-N-tolylamino group, An N-phenyl-N-naphthyl amino group, an N-phenyl-N-biphenylylamino group, an N-phenyl-N-anthrylamino group, an N-phenyl-N-pyrenyl amino group, a dinaphthylamino group, an dianthrylamino group, a JIPIRE nil amino group, etc. are mentioned.

[0074]A chlorine atom, a bromine atom, etc. are mentioned as a halogen atom expressed with $R_1 - R_4$.

[0075]Although at least one in $R_1 - R_4$ is an aryl group, it is preferred that 2-4 aryl groups exist in one molecule as $R_1 - R_4$ especially, and it is preferred that 2-4 in r1-r4 are one or more integers. It exists with 2-4 totals in a molecule, and 2-4 in r1-r4 are 1 more preferably, r1-r4 are 1 further, and, as for especially an aryl group, it is preferred that all the R_1 contained - R_4 are aryl groups. Namely, 2-4 aryl groups exist in the four benzene rings which R_1 in a molecule - R_4 may replace with the total, Even when the benzene ring which 2-4 aryl groups combine is the same of the four benzene rings, it differs, but it is preferred that 2-4 aryl groups combine with the benzene ring different, respectively especially. And it is more preferred that at least two pieces have combined with the para position or a meta position to a connecting position of N further. It is preferred that at least one piece is a phenyl group as an aryl group in this case, namely, it is preferred that an aryl group and the benzene ring become together and form 4- or 3-biphenylyl group to N atom. It is especially preferred that 2-4 pieces are 4- or 3-biphenylyl group. As for 4- or 3-biphenylyl group, one side both may be intermingled. As aryl groups other than a phenyl group, A naphthyl group, an anthryl group (1-, 2-, 9-), a pyrenyl group, a peri RENIRU group, the Kolone Nils group, etc. are especially (1-, 2-) preferred, and it is preferred to also combine aryl groups other than a phenyl group with the para position or a meta position especially to a connecting position of N. These aryl groups may also be intermingled with a phenyl group.

[0076]In ** 16, an alkyl group and an alkoxy group which are expressed with R_5 and R_6 , an amino group, a thing which $R_1 - R_4$ mentioned by the way as a halogen atom, and same thing are mentioned.

[0077]As for both r5 and r6, it is preferred that it is 0, and a biphenylene group which connects two arylamino groups has a preferred unreplaced thing.

[0078]When r1-r4 are two or more integers, R_1 each - R_4 may be respectively the same, or they may differ from each other. When r5 and r6 are two or more integers, R_5 and R_6 may be the same or they may differ from each other.

[0079]Also in a compound of ** 16, a compound expressed with ** 17 or ** 18 is preferred. When ** 17 is explained first, in ** 17, $A_1 - A_4$ express a phenyl group combined with the para position (the 4th place) or a meta position (the 3rd place) to a connecting position of N, respectively, and these may be the same or may differ. These phenyl groups may have a

substituent further and can mention the same thing as a substituent which an aryl group expressed with $R_1 - R_4$ as a substituent in this case mentioned by the way. $R_7 - R_{10}$ express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. What R_1 of ** 16 - R_4 mentioned by the way as these examples, and same thing can be mentioned.

[0080] $r_7 - r_{10}$ are the integers of 0, or 1-4, respectively, and, as for $r_7 - r_{10}$, it is preferred that it is 0.

[0081] In ** 17, R_5 , R_6 , r_5 , and r_6 are synonymous with a thing of ** 16, and it is preferred that it is $r_5 = r_6 = 0$.

[0082] In ** 17, when $r_7 - r_{10}$ are two or more integers respectively, R_7 each - R_{10} may be the same, or they may differ from each other.

[0083] Next, when ** 18 is explained, in ** 18, Ar expresses an aryl group combined with the para position or a meta position of a connecting position of N. What an aryl group expressed with R_1 of ** 16 - R_4 illustrated by the way as an aryl group, and same thing can be mentioned, and especially a phenyl group is preferred. In this case, an aryl group may be replaced further and can mention what $R_1 - R_4$ illustrated by the way as such a substituent. As a substituent, an amino group is preferred. However, an amino group may be cyclized depending on the case and may be a heterocycle group. It can choose from amino groups specifically expressed with $R_1 - R_4$. Z_1 , Z_2 , and Z_3 express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. What R_1 of ** 16 - R_4 mentioned by the way as these examples, and same thing can be mentioned. However, although at least one in Z_1 , Z_2 , and Z_3 expresses an aryl group combined with the para position or a meta position of a connecting position of N, it is preferred that do not become a phenyl group which all Ar(s), the $Z_1 - Z_3$ combine with the para position or a meta position to a connecting position of N simultaneously, and 2-3 of the four benzene rings have one aryl group in the para position or a meta position, respectively. Therefore, it is preferred that it is one piece or such [two pieces] an aryl group of Z_1 - the Z_2 . As an aryl group, although a naphthyl group (1-, 2-), an anthryl group (1-, 2-, 9-), a pyrenyl group, a peri RENIRU group, the Kolone Nils group, etc. are preferred, a phenyl group is the most preferred.

[0084] The above-mentioned aryl group expressed with $Z_1 - Z_3$ may have a substituent, and can mention what $R_1 - R_4$ illustrated by the way as a substituent. Especially as a substituent, an amino group is preferred. Specifically, it can choose from an amino group expressed with $R_1 - R_4$. Although $s_1 - s_3$ are the integers of 0, or 1-5, respectively, these are not simultaneously set to 0 and the sum is one or more integers. As for $s_1 - s_3$, it is preferred

that it is 0 or 1, respectively, and 1 of s1-s3 or two pieces are 1 further.

Combination of as [whose remainder is 0] is preferred, and, as for Z_1 contained in this case when s1-s3 are 1 - Z_3 , it is preferred that they are an aryl group combined with the para position or a meta position to a connecting position of N, especially a phenyl group.

[0085]In ** 18, when s1-s3 are two or more integers, Z_1 each - Z_3 may be respectively the same, or they may differ from each other. R_0 of ** 18 and r0 are homonymy respectively with R_7 of ** 17, and r7, R_5 of ** 18, R_6 , r5, and r6 are homonymy respectively, and a desirable thing of them is the same as that of a thing of ** 17.

[0086]Also in a compound of ** 17, a compound expressed with ** 19 - the-izing 24 is preferred. In each of ** 19 - the-izing 24, R_{11} - R_{14} express an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom, respectively, and these may be the same or may differ. What R_1 - R_4 mentioned by the way as these examples, and same thing can be mentioned.

[0087] r_{11} - r_{14} are the integers of 0, or 1-5, respectively, and, as for r_{11} - r_{14} , it is preferred also in any of ** 19 - the-izing 24 that it is 0.

[0088]When r_{11} - r_{14} are two or more integers respectively, R_{11} each - R_{14} may be the same, or they may differ from each other.

[0089]in each of ** 19 - the-izing 24 -- R_5 - R_{10} , and r_5 - r_{10} -- each -- it is synonymous with a thing of the-izing 17, and a desirable thing is also the same.

[0090]A compound expressed with ** 25 - the-izing 30 also in a compound of ** 18 on the other hand is preferred. Ar_1 shown in each of ** 25 - the-izing 30 - Ar_6 express an aryl group, respectively, Ar_1 of ** 25, Ar_2 and Ar_1 of ** 26, and Ar_3 , Ar_1 of ** 27, Ar_2 , Ar_3 and Ar_4 of ** 28, Ar_5 and Ar_4 of ** 29, Ar_6 and Ar_4 of ** 30, Ar_5 , and Ar_6 may be the same respectively, or it may differ. As an example of an aryl group, a thing of a place of R_1 of ** 16 - R_4 and same thing can be mentioned, and especially a phenyl group is preferred.

[0091] R_{20} of R_{16} of R_{15} of ** 25 - the-izing 30, ** 25, ** 27, ** 28, and ** 30, ** 26, ** 27, ** 29, and ** 30, Respectively An alkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, An amino group or a halogen atom is expressed, and R_{15} of ** 25 and ** 28, R_{15} of R_{16} , ** 26, and ** 29, R_{15} of R_{20} , ** 27, and ** 30, R_{16} , and R_{20} may be the same respectively, or it may differ. What R_1 of ** 16 - R_4 mentioned by the way as these examples, and same thing can be mentioned.

[0092]As for r_{15} , r_{16} , and r_{20} , although ** 25 - the-izing r_{15} of 30, ** 25, ** 27, ** 28, 30 ** r_{16} , ** 26, ** 27, ** 29, and 30 ** r_{20} are the integers of 0, or 1-4, it is preferred that it is 0.

[0093] R_{19} of R_{17} of ** 25 and ** 28, R_{18} of ** 25 - the-izing 30, ** 26, and ** 29, An alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an amino group, or a halogen atom is expressed, respectively, and R_{17} of ** 25 and ** 28, R_{18} of R_{18} , ** 26, and ** 29, and R_{19} may be the same respectively, or it may differ. What R_1 of ** 16 - R_4 mentioned by the way as these examples, and same thing can be mentioned.

[0094] As for r_{17} , r_{18} , and r_{19} , although ** 25, 28 ** r_{17} , ** 25 - the-izing r_{18} of 30, ** 26, and 29 ** r_{19} are the integers of 0, or 1-5, it is preferred that it is 0.

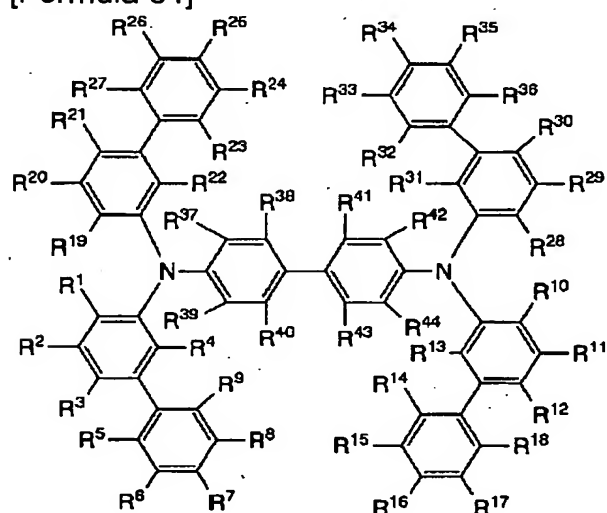
[0095] When r_{15} , r_{16} , and r_{20} are two or more integers in ** 25 - the-izing 30, R_{15} , R_{16} , and R_{20} may be respectively the same, or it may differ, and when r_{17} , r_{18} , and r_{19} are two or more integers, R_{17} , R_{18} , and R_{19} may be respectively the same, or they may differ from each other.

[0096] In each of ** 25 - the-izing 30, R_5 , R_6 , r_5 , and r_6 are synonymous with a thing of ** 16, and it is preferred that it is $r_5=r_6=0$.

[0097] Although an example of a compound of ** 16 is shown below, this invention is not limited to this. ** 31, ** 37, ** 42, ** 47, ** 53, ** 58, ** 64, ** 70, ** 78, ** 84, ** 90, and ** 95 are general formulas, Combination, such as R^1 , shows an example to ** 32-36, ** 38-41, ** 43-46, ** 48-52, ** 54-57, ** 59-63, ** 65-69, ** 71-77, ** 79-83, ** 85-89, ** 91-94, and ** 96-100. In this display, when H shows altogether at the time of H and a substituent exists except for $Ar_1 - Ar_6$, only a substituent shall be shown and it means that other things are H.

[0098]

[Formula 31]



[0099]

[Formula 32]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-2	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{20} = CH_3$	H	$R^{35} = CH_3$	H
I-3	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
I-4	H	$R^5 = t-C_4H_9$	H	$R^{16} = t-C_4H_9$	H	$R^{25} = t-C_4H_9$	H	$R^{34} = t-C_4H_9$	H
I-5	H	$R^5 = OCH_3$	H	$R^{16} = OCH_3$	H	$R^{25} = OCH_3$	H	$R^{34} = OCH_3$	H
I-6	H	$R^5 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{25} = Ph$	H	$R^{34} = Ph$	H
I-7	H	$R^5 = \text{OCH}_3$	H	$R^{16} = \text{OCH}_3$	H	$R^{25} = \text{OCH}_3$	H	$R^{34} = \text{OCH}_3$	H
I-8	H	$R^5 = OPh$	H	$R^{16} = OPh$	H	$R^{25} = OPh$	H	$R^{34} = OPh$	H
I-9	H	$R^5 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{16} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{25} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{34} = N(C_2H_5)_2$	H
I-10	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^{16} = N(Ph)_2$	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	$R^{34} = N(Ph)_2$	H
I-11	H	$R^5 = Cl$	H	$R^{16} = Cl$	H	$R^{25} = Cl$	H	$R^{34} = Cl$	H
I-12	$R^2 = CH_3$	H	$R^{11} = CH_3$	H	$R^{20} = CH_3$	H	$R^{29} = CH_3$	H	H

[0100]

[Formula 33]

化合物 No.	R ¹ ~ R ⁴	R ⁵ ~ R ⁹	R ¹⁰ ~ R ¹³	R ¹⁴ ~ R ¹⁸	R ¹⁹ ~ R ²²	R ²³ ~ R ²⁷	R ²⁸ ~ R ³¹	R ³² ~ R ³⁶	R ³⁷ ~ R ⁴⁴
I-13	R ² =OCH ₃	H	R ¹¹ =OCH ₃	H	R ²⁰ =OCH ₃	H	R ²⁹ =OCH ₃	H	H
I-14	R ² =Ph	H	R ¹¹ =Ph	H	R ²⁰ =Ph	H	R ²⁹ =Ph	H	H
I-15	R ² =OPh	H	R ¹¹ =OPh	H	R ²⁰ =OPh	H	R ²⁹ =OPh	H	H
I-16	R ² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ²⁰ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ²⁹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
I-17	R ² =Cl	H	R ¹¹ =Cl	H	R ²⁰ =Cl	H	R ²⁹ =Cl	H	H
I-18	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁷ =R ⁴² =CH ₃
I-19	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁹ =R ⁴³ =OCH ₃
I-20	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁹ =R ⁴³ =N(CH ₃) ₂
I-21	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁹ =R ⁴³ =Cl
I-22	H	H	H	H	H	H	H	H	R ⁴⁰ =R ⁴³ =CH ₃
I-23	R ² =Ph	R ⁷ =Ph	R ¹¹ =Ph	R ¹⁶ =Ph	R ²⁰ =Ph	R ²⁶ =Ph	R ²⁹ =Ph	R ³⁴ =Ph	H
I-24	R ² =N(Ph) ₂	H	R ¹¹ =Ph	H	R ²⁰ =Ph	H	R ²⁹ =Ph	H	H
I-25	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁶ =CH ₃	H	R ²⁶ =CH ₃	H	R ³⁴ =CH ₃	H
I-26	H	R ⁶ =R ⁸ =CH ₃	H	H	H	R ²⁴ =R ²⁶ =CH ₃	H	H	H
I-27	H	R ⁶ =R ⁸ =CH ₃	H	H	H	H	H	R ³⁴ =R ³⁶ =CH ₃	H

















[0101]

[Formula 34]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{23}$	$R^{24} \sim R^{27}$	$R^{29} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
I-28	H	$R^7 = N(Ph)_2$	H	$R^{16} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
I-29	H	$R^6 = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H
I-30	H	$R^7 = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	$R^{16} = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	H	H	H	H
I-31	H	$R^6 = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	$R^{17} = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	H	H	H	H
I-32	H	$R^7 = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	$R^{16} = N\left(\text{---}\langle\text{---}\rangle\text{---}\right)_2$	H	H	H	H	H
I-33	H	$R^6 = Ph$	H	$R^{17} = Ph$	H	$R^{26} = Ph$	H	$R^{35} = Ph$	H
I-34	H	$R^7 = N(Ph)_2$	H	H	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	H	H
I-35	H	$R^6 = N(Ph)_2$	H	H	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	H	H









[0102]

[Formula 35]

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
I-36	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-37	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-38	H	R ⁷ = N  -CH ₃	H	R ¹⁶ = N  -CH ₃	H	H	H	H	H
I-39	H	R ⁸ = N  -CH ₃	H	R ¹⁷ = N  -CH ₃	H	H	H	H	H
I-40	H	R ⁷ = N 	H	R ¹⁶ = N 	H	H	H	H	H
I-41	H	R ⁸ = N 	H	R ¹⁷ = N 	H	H	H	H	H
I-42	H	R ⁷ = N 	H	R ¹⁶ = N 	H	H	H	H	H
I-43	H	R ⁸ = N 	H	R ¹⁷ = N 	H	H	H	H	H

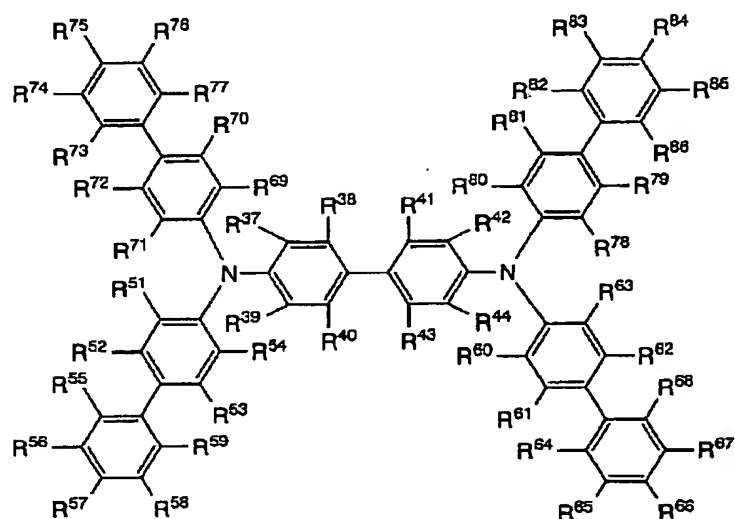
[0103]

[Formula 36]

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
I-44	H	R ⁷ = N  -CH ₃	H	R ¹⁶ = N  -CH ₃	H	H	H	H	H
I-45	H	R ⁸ = N  -CH ₃	H	R ¹⁷ = N  -CH ₃	H	H	H	H	H
I-46	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-47	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H

[0104]

[Formula 37]



[0105]

[Formula 38]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{60} \sim R^{63}$	$R^{64} \sim R^{66}$	$R^{68} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{89}$
II-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
II-2	H	$R^{55} = CH_3$	H	$R^{66} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{83} = CH_3$	H
II-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{66} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{84} = CH_3$	H
II-4	H	$R^{57} = t-C_4H_9$	H	$R^{66} = t-C_4H_9$	H	$R^{76} = t-C_4H_9$	H	$R^{84} = t-C_4H_9$	H
II-5	H	$R^{57} = OCH_3$	H	$R^{66} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{84} = OCH_3$	H
II-6	H	$R^{57} = Ph$	H	$R^{66} = Ph$	H	$R^{76} = Ph$	H	$R^{84} = Ph$	H
II-7	H	$R^{57} = \text{OCH}_3$	H	$R^{66} = \text{OCH}_3$	H	$R^{76} = \text{OCH}_3$	H	$R^{84} = \text{OCH}_3$	H
II-8	H	$R^{57} = OPh$	H	$R^{66} = OPh$	H	$R^{76} = OPh$	H	$R^{84} = OPh$	H
II-9	H	$R^{57} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{66} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{84} = N(C_2H_5)_2$	H
II-10	H	$R^{57} = N(Ph)_2$	H	$R^{66} = N(Ph)_2$	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
II-11	H	$R^{57} = Cl$	H	$R^{66} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	$R^{84} = Cl$	H
II-12	H	$R^{57} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	$R^{66} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	$R^{76} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H	$R^{84} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	H

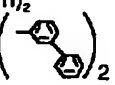
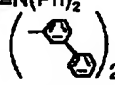
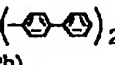
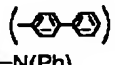

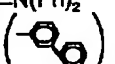

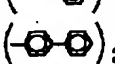
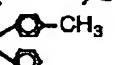
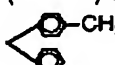
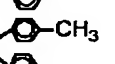
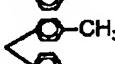
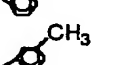
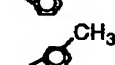
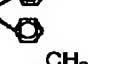
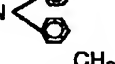
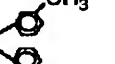
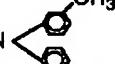
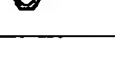
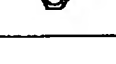
[0106]

[Formula 39]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{60} \sim R^{63}$	$R^{64} \sim R^{66}$	$R^{69} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{94}$
II-13	$R^{52} = CH_3$	H	$R^{62} = CH_3$	H	$R^{72} = CH_3$	H	$R^{78} = CH_3$	H	H
II-14	$R^{52} = OCH_3$	H	$R^{62} = OCH_3$	H	$R^{72} = OCH_3$	H	$R^{78} = OCH_3$	H	H
II-15	$R^{52} = Ph$	H	$R^{62} = Ph$	H	$R^{72} = Ph$	H	$R^{78} = Ph$	H	H
II-16	$R^{52} = OPh$	H	$R^{62} = OPh$	H	$R^{72} = OPh$	H	$R^{78} = OPh$	H	H
II-17	$R^{52} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{62} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{72} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{78} = N(C_2H_5)_2$	H	H
II-18	$R^{52} = Cl$	H	$R^{62} = Cl$	H	$R^{72} = Cl$	H	$R^{78} = Cl$	H	H
II-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37} = R^{42} = CH_3$
II-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38} = R^{43} = OCH_3$
II-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{39} = R^{44} = N(CH_3)_2$
II-22	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{39} = R^{44} = Cl$
II-23	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{40} = R^{45} = CH_3$
II-24	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{65} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{83} = CH_3$	H
II-25	H	$R^{58} = R^{68} = CH_3$	H	H	H	$R^{74} = R^{78} = CH_3$	H	H	H
II-26	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{66} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
II-27	H	$R^{58} = R^{68} = CH_3$	H	$R^{65} = R^{67} = CH_3$	H	H	H	H	H

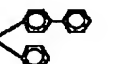
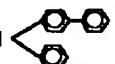
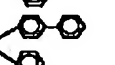
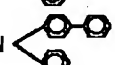
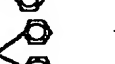




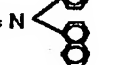
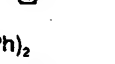
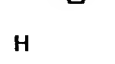
[0107]

[Formula 40]

化合物No.	R ⁵¹ -R ⁵⁴	R ⁵⁵ -R ⁵⁹	R ⁶⁰ -R ⁶³	R ⁶⁴ -R ⁶⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
II-28	H	R ⁵⁷ =N(Ph) ₂ R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N(Ph) ₂ R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-29	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-30	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-31	H	R ⁵⁸ =N(Ph) ₂ R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N(Ph) ₂ R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-32	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-33	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-34	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-35	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-36	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-37	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H

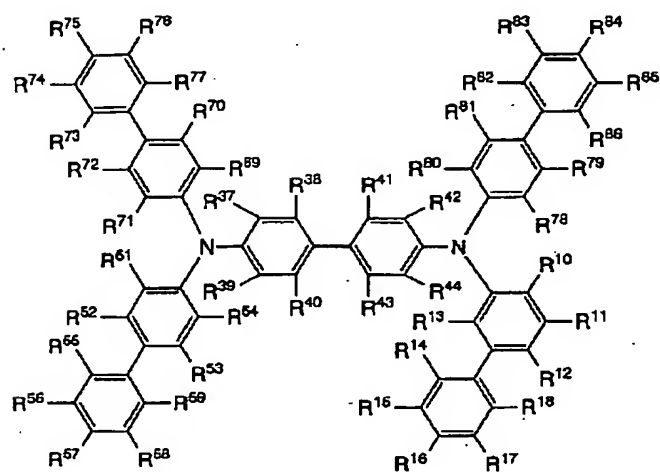
[0108]

[Formula 41]

化合物No.	R ⁵¹ -R ⁵⁴	R ⁵⁵ -R ⁵⁹	R ⁶⁰ -R ⁶³	R ⁶⁴ -R ⁶⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
II-38	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-39	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-40	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-41	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-42	H	R ⁵⁷ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N(Ph) ₂	H	H	H
II-43	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-44	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H




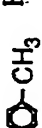
[0109]

[Formula 42]



[0110]

[Formula 43]

化合物 No.	R ⁶¹ ~R ⁶⁴	R ⁶⁵ ~R ⁶⁸	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁶	R ⁶⁹ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ⁷⁸ ~R ⁸¹	R ⁸² ~R ⁸⁶	R ⁸⁷ ~R ⁸⁹
III-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
III-2	H	R ⁶⁶ =CH ₃	H	R ¹⁷ =CH ₃	H	R ⁷⁶ =CH ₃	H	R ⁸³ =CH ₃	H
III-3	H	R ⁶⁷ =CH ₃	H	R ¹⁶ =CH ₃	H	R ⁷⁵ =CH ₃	H	R ⁸⁴ =CH ₃	H
III-4	H	R ⁶⁸ =t-C ₄ H ₉	H	R ¹⁷ =t-C ₄ H ₉	H	R ⁷⁶ =t-C ₄ H ₉	H	R ⁸³ =t-C ₄ H ₉	H
III-5	H	R ⁶⁸ =OCH ₃	H	R ¹⁷ =OCH ₃	H	R ⁷⁶ =OCH ₃	H	R ⁸³ =OCH ₃	H
III-6	H	R ⁶⁸ =Ph	H	R ¹⁶ =Ph	H	R ⁷⁵ =Ph	H	R ⁸⁴ =Ph	H
III-7	H	R ⁶⁸ = 	H	R ¹⁷ = 	H	R ⁷⁶ = 	H	R ⁸³ = 	H
III-8	H	R ⁶⁸ =OPh	H	R ¹⁷ =OPh	H	R ⁷⁶ =OPh	H	R ⁸³ =OPh	H
III-9	H	R ⁶⁸ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹⁷ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ⁷⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ⁸³ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
III-10	H	R ⁶⁸ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁷ =N(Ph) ₂	H	R ⁷⁶ =N(Ph) ₂	H	R ⁸³ =N(Ph) ₂	H
III-11	H	R ⁶⁸ =Cl	H	R ¹⁷ =Cl	H	R ⁷⁶ =Cl	H	R ⁸³ =Cl	H
III-12	R ⁶² =CH ₃	H	R ¹¹ =CH ₃	H	R ⁷² =CH ₃	H	R ⁷⁹ =CH ₃	H	H
III-13	R ⁶² =OCH ₃	H	R ¹¹ =OCH ₃	H	R ⁷² =OCH ₃	H	R ⁷⁹ =OCH ₃	H	H
III-14	R ⁶² =Ph	H	R ¹¹ =Ph	H	R ⁷² =Ph	H	R ⁷⁹ =Ph	H	H
III-15	R ⁶² =OPh	H	R ¹¹ =OPh	H	R ⁷² =OPh	H	R ⁷⁹ =OPh	H	H

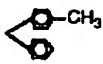
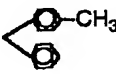
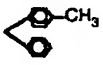
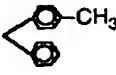
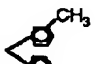
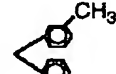
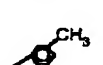
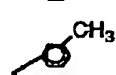
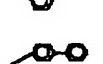
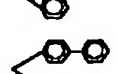
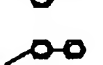
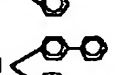
[0111]

[Formula 44]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{60} \sim R^{63}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{69} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{94}$
III-16	$R^{51,2} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{61} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{71,2} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	H
III-17	$R^{51,2} = Cl$	H	$R^{61} = Cl$	H	$R^{71,2} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	H
III-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = CH_3$
III-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = CH_3$
III-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = OCH_3$
III-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = N(CH_3)_2$
III-22	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = Cl$
III-23	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{61} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
III-24	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{61} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
III-25	H	H	H	H	H	$R^{75} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
III-26	H	H	H	H	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{82} = N(Ph)_2$	H
III-27	H	H	H	H	H	$R^{75} = N(O-O)_2$	H	$R^{84} = N(O-O)_2$	H
III-28	H	H	H	H	H	$R^{76} = N(O-O)_2$	H	$R^{82} = N(O-O)_2$	H
III-29	H	H	H	H	H	$R^{75} = N \left(\text{phenyl} \right)_2$	H	$R^{84} = N \left(\text{phenyl} \right)_2$	H
III-30	H	H	H	H	H	$R^{76} = N \left(\text{phenyl} \right)_2$	H	$R^{82} = N \left(\text{phenyl} \right)_2$	H







[0112]

[Formula 45]

化合物No.	$R^{51}-R^{54}$	$R^{55}-R^{59}$	$R^{10}-R^{13}$	$R^{14}-R^{18}$	$R^{69}-R^{72}$	$R^{73}-R^{77}$	$R^{78}-R^{81}$	$R^{82}-R^{86}$	$R^{37}-R^{44}$
III-31	H	H	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	$R^{84} = N$ 	H
III-32	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{83} = N$ 	H
III-33	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{84} = N$ 	H
III-34	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{83} = N$ 	H
III-35	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{84} = N$ 	H
III-36	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{83} = N$ 	H

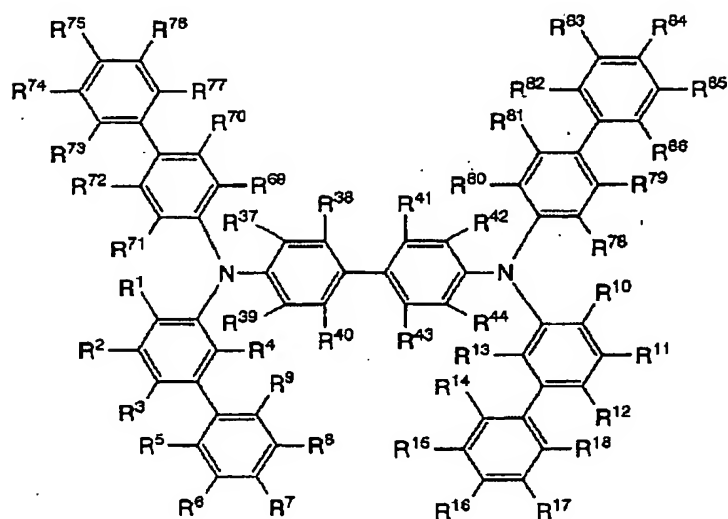
[0113]

[Formula 46]

化合物No.	$R^{51}-R^{54}$	$R^{55}-R^{59}$	$R^{10}-R^{13}$	$R^{14}-R^{18}$	$R^{69}-R^{72}$	$R^{73}-R^{77}$	$R^{78}-R^{81}$	$R^{82}-R^{86}$	$R^{37}-R^{44}$
III-37	H	H	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	$R^{84} = N$ 	H
III-38	H	H	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	$R^{83} = N$ 	H
III-39	H	H	$R^{11} = \text{Ph}$	H	H	H	H	H	H
III-40	H	H	$R^{11} =$ 	H	H	H	H	H	H
III-41	H	H	$R^{11} =$ 	H	H	H	H	H	H

[0114]

[Formula 47]



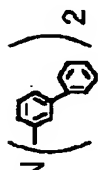
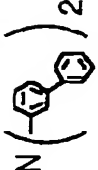
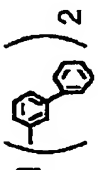
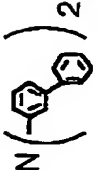
[0115]

[Formula 48]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^6$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
IV-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
IV-2	H	$R^5=CH_3$	H	$R^{17}=CH_3$	H	$R^{25}=CH_3$	H	$R^{32}=CH_3$	H
IV-3	H	$R^5=CH_3$	H	$R^{16}=CH_3$	H	$R^{25}=CH_3$	H	$R^{34}=CH_3$	H
IV-4	H	$R^5=t-C_4H_9$	H	$R^{17}=t-C_4H_9$	H	$R^{25}=t-C_4H_9$	H	$R^{32}=t-C_4H_9$	H
IV-5	H	$R^5=OCH_3$	H	$R^{17}=OCH_3$	H	$R^{25}=OCH_3$	H	$R^{32}=OCH_3$	H
IV-6	H	$R^5=OCH_3$	H	$R^{17}=OCH_3$	H	$R^{25}=OCH_3$	H	$R^{32}=OCH_3$	H
IV-7	H	$R^5=OPh$	H	$R^{17}=OPh$	H	$R^{25}=OPh$	H	$R^{32}=OPh$	H
IV-8	H	$R^5=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{25}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{32}=N(C_2H_5)_2$	H
IV-9	H	$R^5=N(Ph)_2$	H	$R^{17}=N(Ph)_2$	H	$R^{25}=N(Ph)_2$	H	$R^{32}=N(Ph)_2$	H
IV-10	H	$R^5=Cl$	H	$R^{17}=Cl$	H	$R^{25}=Cl$	H	$R^{32}=Cl$	H
IV-11	H	$R^5=Ph$	H	$R^{16}=Ph$	H	$R^{25}=Ph$	H	$R^{34}=Ph$	H
IV-12	$R^2=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	H	H	H	H	H
IV-13	$R^2=OCH_3$	H	$R^{11}=OCH_3$	H	H	H	H	H	H
IV-14	$R^2=Ph$	H	$R^{11}=Ph$	H	H	H	H	H	H
IV-15	$R^2=OPh$	H	$R^{11}=OPh$	H	H	H	H	H	H

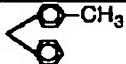
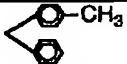
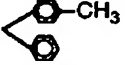
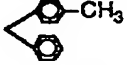
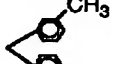

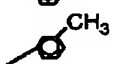
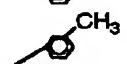
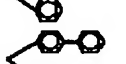
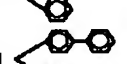
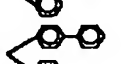
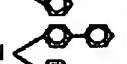


[0116]

[Formula 49]

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ¹⁹ ~R ²²	R ²³ ~R ²⁷	R ²⁸ ~R ³¹	R ³² ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
IV-16	R ² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	H	H	H
IV-17	R ² =Cl	H	R ¹¹ =Cl	H	H	H	H	H	H
IV-18	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =CH ₃
IV-19	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =OCH ₃
IV-20	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =N(CH ₃) ₂
IV-21	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =Cl
IV-22	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁷ =CH ₃	H	R ⁷⁵ =CH ₃	H	R ⁸⁴ =CH ₃	H
IV-23	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁶ =CH ₃	H	R ⁷⁶ =CH ₃	H	R ⁸⁴ =CH ₃	H
IV-24	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N(Ph) ₂	H	R ⁸⁴ =N(Ph) ₂	H
IV-25	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N(Ph) ₂	H	R ⁸⁴ =N(Ph) ₂	H
IV-26	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N(OO) ₂	H	R ⁸⁴ =N(OO) ₂	H
IV-27	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N(OO) ₂	H	R ⁸⁴ =N(OO) ₂	H
IV-28	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N() ₂	H	R ⁸⁴ =N() ₂	H
IV-29	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N() ₂	H	R ⁸³ =N() ₂	H



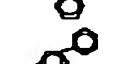
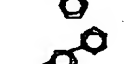
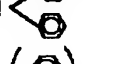

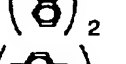

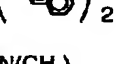
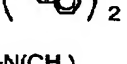
[0117]

[Formula 50]

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
IV-30	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-31	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-32	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-33	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-34	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-35	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-36	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H



[0118]

[Formula 51]

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
IV-37	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-38	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-39	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N  ₂	H	R ⁸⁴ =N  ₂	H
IV-40	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N  ₂	H	R ⁸⁴ =N  ₂	H
IV-41	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N(CH ₃) ₂	H	R ⁸⁴ =N(CH ₃) ₂	H
IV-42	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N  Ph	H	R ⁸⁴ =N  Ph	H

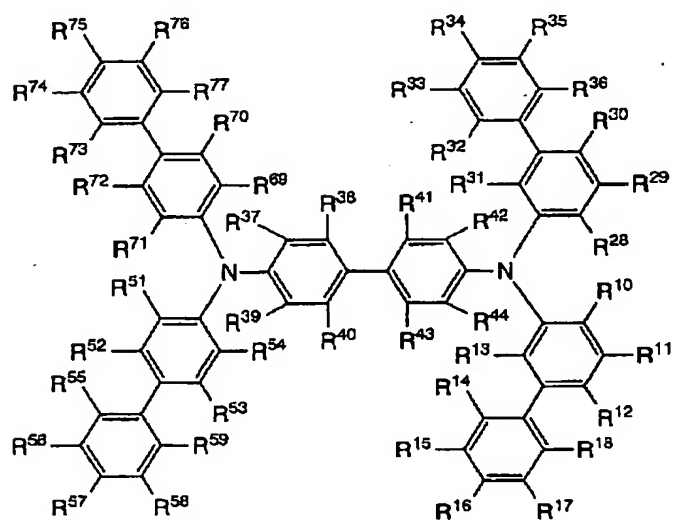
[0119]

[Formula 52]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^9 \sim R^{12}$	$R^{13} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{28}$	$R^{29} \sim R^{32}$
IV-43	H	H	H	H	H	$R^{24} = CH_3$	H	H
IV-44	H	H	H	H	H	$R^{24} = CH_3$	H	H
IV-45	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{15} = CH_3$	H	H	H	H
IV-46	H	$R^7 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	H	H	H
IV-47	H	$R^8 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	H	H	H
IV-48	H	H	H	H	H	$R^{24} = OCH_3$	H	H
IV-49	H	H	H	H	H	$R^{24} = Ph$	H	H
IV-50	H	H	H	H	H	H	H	$R^{29} = R^{32} = CH_3$
IV-51	H	H	H	H	H	$R^{24} = $ 	H	$R^{24} = $ 

[0120]

[Formula 53]

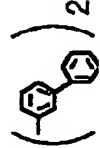
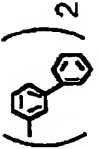
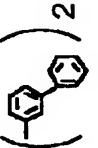
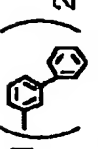


[Formula 54]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{58}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{59} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{35}$	$R^{37} \sim R^{44}$
V-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
V-2	H	$R^{56} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{36} = CH_3$	H
V-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
V-4	H	$R^{58} = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{76} = t-C_4H_9$	H	$R^{35} = t-C_4H_9$	H
V-5	H	$R^{59} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{35} = OCH_3$	H
V-6	H	$R^{56} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{35} = OCH_3$	H
V-7	H	$R^{58} = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{76} = OPh$	H	$R^{36} = OPh$	H
V-8	H	$R^{56} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{36} = N(C_2H_5)_2$	H
V-9	H	$R^{58} = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{36} = N(Ph)_2$	H
V-10	H	$R^{56} = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	$R^{36} = Cl$	H
V-11	H	$R^{57} = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{76} = Ph$	H	$R^{34} = Ph$	H
V-12	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{36} = CH_3$	H
V-13	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{36} = CH_3$	H
V-14	H	H	$R^{11} = CH_3$	H	H	H	H	$R^{29} = CH_3$	H
V-15	H	H	$R^{11} = OCH_3$	H	H	H	H	$R^{29} = OCH_3$	H

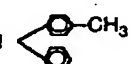
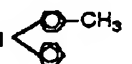
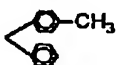
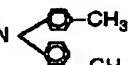
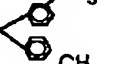

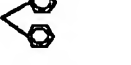

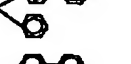

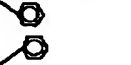


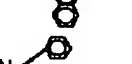
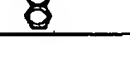
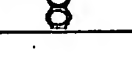
[0122]

[Formula 55]

化合物 No.	R ⁵¹ ~R ⁵⁴	R ⁵⁵ ~R ⁵⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ⁶⁰ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ²⁸ ~R ³¹	R ³² ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
V-16	H	H	R ¹¹ =Ph	H	H	H	R ²⁹ =Ph	H	H
V-17	H	H	R ¹¹ =OPh	H	H	H	R ²⁹ =OPh	H	H
V-18	H	H	R ¹¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	R ²⁹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
V-19	H	H	R ¹¹ =Cl	H	H	H	R ²⁹ =Cl	H	H
V-20	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =CH ₃
V-21	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =OCH ₃
V-22	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =N(CH ₃) ₂
V-23	H	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴¹ =Cl
V-24	H	R ⁵⁷ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N(Ph) ₂	H	H	H
V-25	H	R ⁵⁸ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(Ph) ₂	H	H	H
V-26	H	R ⁵⁷ =N(OO) ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N(OO) ₂	H	H	H
V-27	H	R ⁵⁸ =N(OO) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(OO) ₂	H	H	H
V-28	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N() ₂	H	H	H
V-29	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N() ₂	H	H	H







[0123]

[Formula 56]

化合物 No.	R ⁵¹ ~R ⁵⁴	R ⁵⁵ ~R ⁵⁹	R ¹⁰ ~R ¹²	R ¹⁴ ~R ¹⁵	R ⁵⁹ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ⁷⁸ ~R ⁸¹	R ⁸² ~R ⁸⁸	R ⁸⁹ ~R ⁹⁴
V-30	H	R ⁵⁷ =N 	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	H	H
V-31	H	R ⁵⁸ =N 	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	H	H
V-32	H	R ⁵⁷ =N 	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	H	H
V-33	H	R ⁵⁸ =N 	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	H	H
V-34	H	R ⁵⁷ =N 	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	H	H
V-35	H	R ⁵⁸ =N 	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	H	H
V-36	H	R ⁵⁷ =N 	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	H	H
V-37	H	R ⁵⁸ =N 	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	H	H

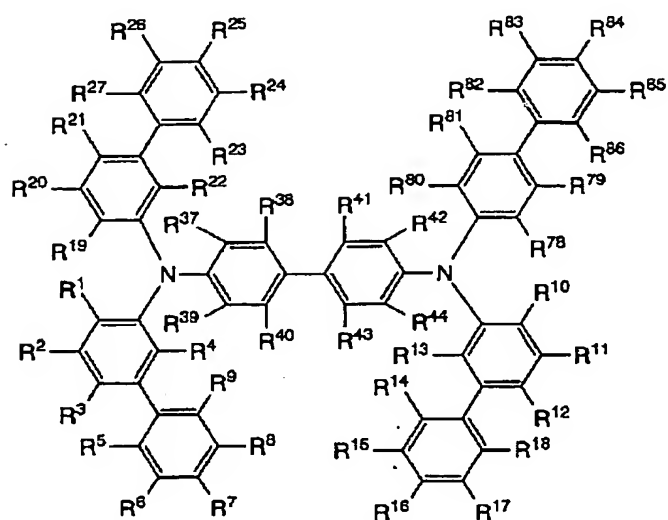
[0124]

[Formula 57]

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹²	R ¹³ ~R ¹⁶	R ¹⁷ ~R ²⁰	R ²¹ ~R ²⁴	R ²⁵ ~R ²⁸	R ²⁹ ~R ³²
V-38	H	R ⁵ =CH ₃	H	H	R ¹⁷ =CH ₃	H	H	H
V-39	H	R ⁵ =CH ₃	H	H	R ¹⁷ =CH ₃	H	H	H
V-40	H	R ⁵ =OCH ₃	H	H	R ¹⁷ =OCH ₃	H	H	H
V-41	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	H	R ⁷⁶ =N() ₂	H	H	H
V-42	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	H	R ⁷⁶ =N() ₂	H	H	H
V-43	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	H	R ⁷⁵ =N() ₂	H	H	H
V-44	H	R ⁵⁷ =N(CH ₃) ₂	H	H	R ⁷⁵ =N(CH ₃) ₂	H	H	H
V-45	H	H	H	R ¹⁷ =Ph	H	H	R ²⁵ =Ph	H

[0125]

[Formula 58]



[0126]

[Formula 59]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^9 \sim R^{12}$	$R^{13} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{28}$	$R^{29} \sim R^{32}$	$R^{33} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{40}$
VI-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VI-2	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{33} = CH_3$	H	H
VI-3	H	$R^7 = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H	H
VI-4	H	$R^6 = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{26} = t-C_4H_9$	H	$R^{33} = t-C_4H_9$	H	H
VI-5	H	$R^8 = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{26} = OCH_3$	H	$R^{33} = OCH_3$	H	H
VI-6	H	$R^6 = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$	H	$R^{17} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$	H	$R^{26} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$	H	$R^{33} = \text{C}_6\text{H}_5-CH_3$	H	H
VI-7	H	$R^6 = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{26} = OPh$	H	$R^{33} = OPh$	H	H
VI-8	H	$R^6 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{26} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{33} = N(C_2H_5)_2$	H	H
VI-9	H	$R^6 = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	$R^{33} = N(Ph)_2$	H	H
VI-10	H	$R^6 = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{26} = Cl$	H	$R^{33} = Cl$	H	H
VI-11	H	$R^7 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{25} = Ph$	H	$R^{34} = Ph$	H	H

[0127]

[Formula 60]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{29} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
VI-12	$R^2 = CH_3$	H	$R^{11} = CH_3$	H	$R^{20} = CH_3$	H	H	H	H
VI-13	$R^2 = OCH_3$	H	$R^{11} = OCH_3$	H	$R^{20} = OCH_3$	H	H	H	H
VI-14	$R^2 = Ph$	H	$R^{11} = Ph$	H	$R^{20} = Ph$	H	H	H	H
VI-15	$R^2 = OPh$	H	$R^{11} = OPh$	H	$R^{20} = OPh$	H	H	H	H
VI-16	$R^2 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{11} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{20} = N(C_2H_5)_2$	H	H	H	H
VI-17	$R^2 = Cl$	H	$R^{11} = Cl$	H	$R^{20} = Cl$	H	H	H	H
VI-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38} = R^{41} = CH_3$
VI-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38} = R^{41} = OCH_3$
VI-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38} = R^{41} = N(CH_3)_2$
VI-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38} = R^{41} = Cl$







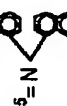

[0128]

[Formula 61]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
VI-22	H	$R^5 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
VI-23	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{18} = CH_3$	H	$R^{26} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
VI-24	H	H	H	H	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	$R^{34} = N(Ph)_2$	H
VI-25	H	H	H	H	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	$R^{33} = N(Ph)_2$	H
VI-26	H	H	H	H	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
VI-27	H	H	H	H	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	$R^{83} = N(Ph)_2$	H
VI-28	H	H	H	H	H	$R^{25} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
VI-29	H	H	H	H	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	$R^{83} = N(Ph)_2$	H

[0129]

[Formula 62]

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹²	R ¹³ ~R ¹⁶	R ¹⁷ ~R ²⁰	R ²¹ ~R ²⁴	R ²⁵ ~R ²⁸	R ²⁹ ~R ³²	R ³³ ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁰
VI-30	H	H	H	H	H	R ²⁵ =N 	H	H	H	H
VI-31	H	H	H	H	H	R ²⁶ =N 	H	H	H	H
VI-32	H	H	H	H	H	R ²⁵ =N 	H	H	H	H
VI-33	H	H	H	H	H	R ²⁸ =N 	H	H	H	H
VI-34	H	H	H	H	H	R ²⁵ =N 	H	H	H	H
VI-35	H	H	H	H	H	R ²⁸ =N 	H	H	H	H
VI-36	H	H	H	H	H	R ²⁵ =N 	H	H	H	H
VI-37	H	H	H	H	H	R ²⁸ =N 	H	H	H	H

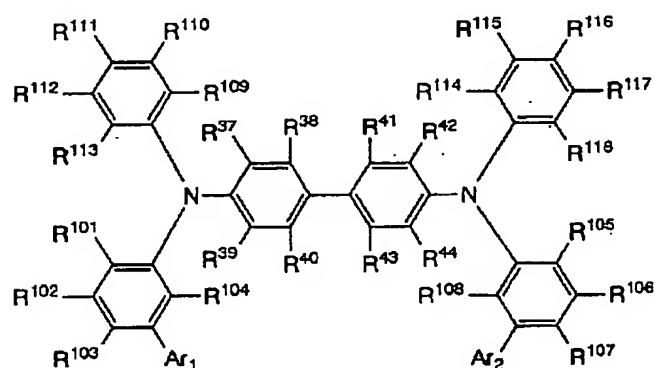
[0130]

[Formula 63]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{18}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{35}$	$R^{37} \sim R^{44}$
VI-38	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = CH_3$	H
VI-39	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = CH_3$	H
VI-40	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = Ph$	H
VI-41	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = N(Ph)_2$	H
VI-42	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = OPh$	H
VI-43	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = OCH_3$	H
VI-44	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-45	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-46	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-47	H	H	H	H	H	H	H	$R^{34} = N(CH_3)_2$	H
VI-48	H	$R^6 = Ph$	H	$R^{19} = Ph$	H	$R^{24} = Ph$	H	H	H
VI-49	H	$R^6 = N(Ph)_2$	H	$R^{19} = N(Ph)_2$	H	$R^{24} = N(Ph)_2$	H	H	H
VI-50	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{19} = CH_3$	H	$R^{24} = CH_3$	H	H	H
VI-51	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{19} = CH_3$	H	$R^{24} = CH_3$	H	H	H
VI-52	H	$R^6 = N(Ph)_2$	H	$R^{19} = N(Ph)_2$	H	$R^{24} = N(Ph)_2$	H	H	H

[0131]

[Formula 64]














[0132]

[Formula 65]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹³	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ³⁷ ~R ⁴⁴
Ⅶ-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
Ⅶ-2	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =CH ₃	R ¹¹⁵ =CH ₃	H
Ⅶ-3	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =CH ₃	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
Ⅶ-4	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =t-C ₄ H ₉	R ¹¹⁵ =t-C ₄ H ₉	H
Ⅶ-5	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =OCH ₃	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H
Ⅶ-6	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =Ph	R ¹¹⁶ =H	H
Ⅶ-7	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =OCH ₃	R ¹¹⁵ =OCH ₃	H
Ⅶ-8	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =OPh	R ¹¹⁵ =OPh	H
Ⅶ-9	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹¹⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
Ⅶ-10	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =N(Ph) ₂	R ¹¹⁵ =N(Ph) ₂	H
Ⅶ-11	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =Cl	R ¹¹⁵ =Cl	H
Ⅶ-12	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	R ¹⁰⁵ =CH ₃	H	H	H
Ⅶ-13	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =CH ₃	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
Ⅶ-14	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =OCH ₃	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H

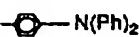
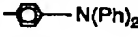

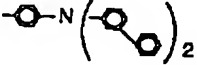
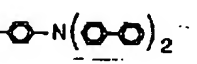
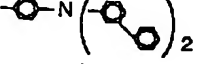

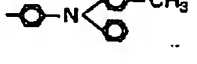



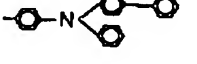
[0133]

[Formula 66]

化合物 No.	A ₁	A ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ³⁷ ~R ⁴⁴
VII-15	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	R ¹⁰⁵ =OCH ₃	H	H	H
VII-16	Ph	Ph	R ¹⁰² =Ph	R ¹⁰⁵ =Ph	H	H	H
VII-17	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	R ¹⁰⁵ =OPh	H	H	H
VII-18	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹⁰⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H
VII-19	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	R ¹⁰⁵ =Cl	H	H	H
VII-20	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =CH ₃
VII-21	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =OCH ₃
VII-22	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =N(CH ₃) ₂
VII-23	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =Cl
VII-24			H	H	H	H	H
VII-25			H	H	H	H	H
VII-26			H	H	H	H	H
VII-27	Ph		H	H	H	H	H
VII-28			H	H	H	H	H
VII-29			H	H	H	H	H

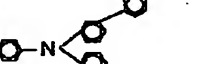


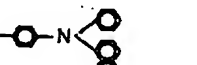
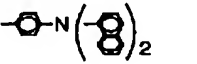

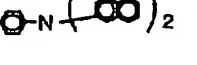
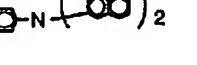




[0134]

[Formula 67]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-30			H	H	H	H	H
VII-31			H	H	H	H	H
VII-32			H	H	H	H	H
VII-33			H	H	H	H	H
VII-34			H	H	H	H	H
VII-35			H	H	H	H	H











[0135]

[Formula 68]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-36			H	H	H	H	H
VII-37			H	H	H	H	H
VII-38			H	H	H	H	H
VII-39			H	H	H	H	H
VII-40			H	H	H	H	H
VII-41			H	H	H	H	H

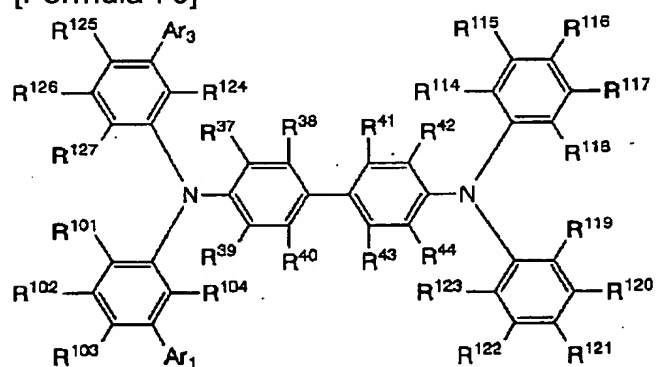
[0136]

[Formula 69]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-42			H	H	H	H	H
VII-43			H	H	H	H	H
VII-44			H	H	H	H	H
VII-45			H	H	H	H	H
VII-46			H	H	H	H	H



[0137]

[Formula 70]



[0138]

[Formula 71]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁰ ~ R ¹¹³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ¹²⁷ ~ R ¹⁴⁴
VIII-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
VIII-2	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁷ =R ¹⁴² =Cl
VIII-3	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴³ =CH ₃
VIII-4	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴³ =OCH ₃
VIII-5	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴³ =N(CH ₃) ₂
VIII-6	Ph	Ph	H	R ¹²² =OCH ₃	H	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H
VIII-7	Ph	Ph	H	R ¹²² = 	H	R ¹¹⁶ = 	H
VIII-8	Ph	Ph	H	R ¹²² =OPh	H	R ¹¹⁶ =OPh	H

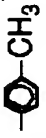
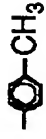

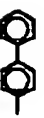
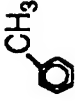

[0139]

[Formula 72]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁹ ~ R ¹³³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ¹²⁷ ~ R ¹⁴⁴
VIII-9	Ph	Ph	H	R ¹²² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
VIII-10	Ph	Ph	H	R ¹²² =N(Ph) ₂	H	R ¹¹⁶ =N(Ph) ₂	H
VIII-11	Ph	Ph	H	R ¹²² =Cl	H	R ¹¹⁶ =Cl	H
VIII-12	Ph	Ph	H	R ¹²² =t-C ₄ H ₉	H	R ¹¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
VIII-13	Ph	Ph	H	R ¹²² =CH ₃	H	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
VIII-14	Ph	Ph	H	R ¹²¹ =CH ₃	H	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
VIII-15	Ph	Ph	H	R ¹²¹ =Ph	H	H	H
VIII-16	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	H	R ¹²⁵ =CH ₃	H	H

[0140]

[Formula 73]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁹ ~ R ¹²³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ⁰⁷ ~ R ¹⁴
VIII-17	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	H	R ¹²⁶ =OCH ₃	H	H
VIII-18	Ph	Ph	R ¹⁰² =Ph	H	R ¹²⁶ =Ph	H	H
VIII-19	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	H	R ¹²⁶ =OPh	H	H
VIII-20	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹²⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
VIII-21	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	H	R ¹²⁶ =Cl	H	H
VIII-22			H	H	H	H	H
VIII-23			H	H	H	H	H
VIII-24			H	H	H	H	H

[0141]

[Formula 74]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~ R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~ R ¹¹²	R ¹¹³ ~ R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~ R ¹²⁰
VIII-25			H	H	H	H	H
VIII-26			H	H	H	H	H
VIII-27			H	H	H	H	H
VIII-28			H	H	H	H	H
VIII-29			H	H	H	H	H
VIII-30			H	H	H	H	H

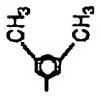
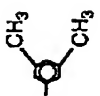






[0142]

[Formula 75]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~ R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~ R ¹¹²	R ¹¹³ ~ R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~ R ¹²⁰
VIII-31			H	H	H	H	H
VIII-32			H	H	H	H	H
VIII-33			H	H	H	H	H
VIII-34			H	H	H	H	H
VIII-35			H	H	H	H	H









[0143]

[Formula 76]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁰ ~ R ¹¹³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁷	R ¹²⁸ ~ R ¹³¹
VIII-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹³² ~ R ¹³⁵ = CH ₃
VIII-37			H	H	H	H	H
VIII-38			H	H	H	H	H
VIII-39			H	H	H	H	H
VIII-40			H	H	H	H	H

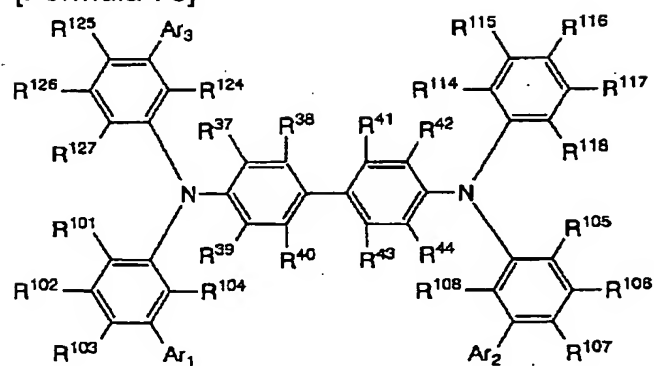
[0144]

[Formula 77]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁰ ~ R ¹¹³	R ¹²⁰ ~ R ¹²³	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁷	R ¹²⁷ ~ R ¹³⁰
VIII-41			H	H	H	H	H
VIII-42			H	H	H	H	H
VIII-43			H	H	H	H	H
VIII-44			H	H	H	H	H

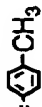
[0145]

[Formula 78]









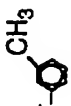





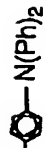
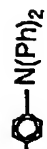




[0146]

[Formula 79]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁷	R ¹¹⁸	R ¹¹⁹ ~R ¹²⁴
IX-1	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	H
IX-2	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =CH ₃	R ¹¹⁹ =R ¹²⁴ =CH ₃
IX-3	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹¹⁹ =R ¹²⁴ =OCH ₃
IX-4	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹¹⁹ =R ¹²⁴ =N(CH ₃) ₂
IX-5	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹¹⁹ =R ¹²⁴ =Cl
IX-6	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =CH ₃	H
IX-7	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =t-C ₄ H ₉	H
IX-8	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =OCH ₃	H
IX-9	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ = 	H
IX-10	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =OPh	H
IX-11	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
IX-12	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =N(Ph) ₂	H
IX-13	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁸ =Cl	H
IX-14	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	R ¹⁰⁶ =CH ₃	R ¹¹⁹ =CH ₃	H	H
IX-15	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	R ¹⁰⁶ =OCH ₃	R ¹¹⁹ =OCH ₃	H	H

[0147]

[Formula 80]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹²⁴ ~R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ¹² ~R ¹⁴
IX-16	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =Ph	R ¹⁰⁶ =Ph	R ¹²⁶ =Ph	H	H
IX-17	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	R ¹⁰⁶ =OPh	R ¹²⁶ =OPh	H	H
IX-18	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹⁰⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹²⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
IX-19	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	R ¹⁰⁶ =Cl	R ¹²⁶ =Cl	H	H
IX-20				H	H	H	H	H
IX-21				H	H	H	H	H
IX-22				H	H	H	H	H
IX-23				H	H	H	H	H
IX-24				H	H	H	H	H
IX-25				H	H	H	H	H































[0148]

[Formula 81]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
IX-26				H	H	H	H	H
IX-27				H	H	H	H	H
IX-28				H	H	H	H	H
IX-29				H	H	H	H	H
IX-30				H	H	H	H	H
IX-31				H	H	H	H	H
IX-32				H	H	H	H	H
IX-33				H	H	H	H	H
IX-34				H	H	H	H	H
IX-35				H	H	H	H	H



[0149]

[Formula 82]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
IX-36				H	H	H	H	H
IX-37				H	H	H	H	H
IX-38				H	H	H	H	H
IX-39				H	H	H	H	H
IX-40				H	H	H	H	H
IX-41				H	H	H	H	H
IX-42				H	H	H	H	H
IX-43				H	H	H	H	H
IX-44				H	H	H	H	H
IX-45				H	H	H	H	H

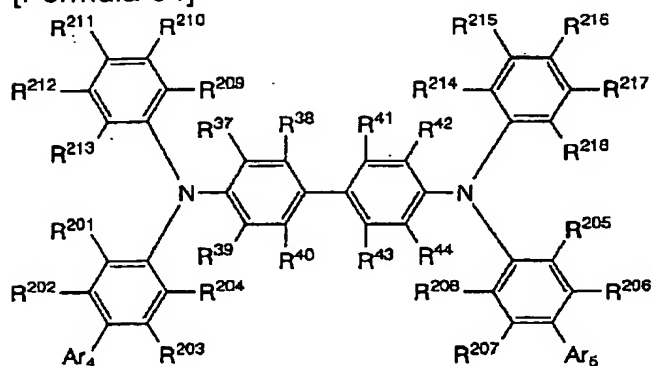
[0150]

[Formula 83]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
IX-46		Ph	Ph	H	H	H	H	H
IX-47		Ph	Ph	H	H	H	H	H

[0151]

[Formula 84]



[0152]

[Formula 85]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹³	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²²⁴
X-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
X-2			H	H	H	H	H
X-3			H	H	H	H	H
X-4			H	H	H	H	H
X-5			H	H	H	H	H
X-6			H	H	H	H	H
X-7			H	H	H	H	H
X-8			H	H	H	H	H
X-9			H	H	H	H	H

[0153]

[Formula 86]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
X-10			H	H	H	H	H
X-11			H	H	H	H	H
X-12			H	H	H	H	H
X-13			H	H	H	H	H
X-14			H	H	H	H	H
X-15			H	H	H	H	H
X-16			H	H	H	H	H







[0154]

[Formula 87]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
X-17			H	H	H	H	H
X-18			H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =CH ₃
X-19			H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =CH ₃
X-20			H	H	H	H	H
X-21			H	H	H	H	H
X-22			H	H	H	H	H











[0155]

[Formula 88]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹³	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²⁴⁴
X-23			H	H	H	H	H
X-24			H	H	H	H	H
X-25	Ph	Ph	H	H	R ²¹⁰ =CH ₃	R ²¹⁵ =CH ₃	H
X-26	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =CH ₃	R ²¹⁶ =CH ₃	H
X-27	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =t-C ₄ H ₉	R ²¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
X-28	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =OCH ₃	R ²¹⁶ =OCH ₃	H
X-29	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =Ph	H	H
X-30	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =  -CH ₃	R ²¹⁶ =  -CH ₃	H

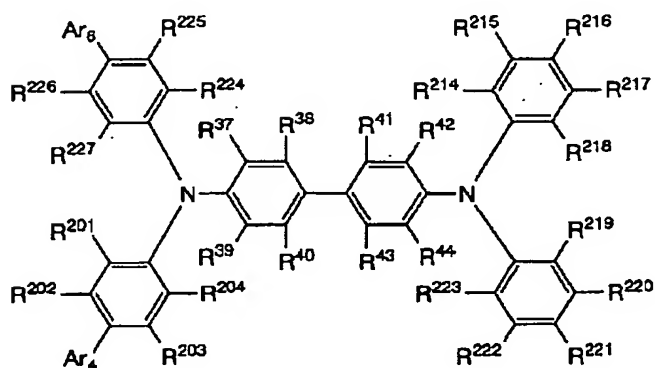
[0156]

[Formula 89]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹³	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁷ ~R ²¹⁹
X-31	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =OPh	R ²¹⁶ =OPh	H
X-32	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =N(C ₆ H ₅) ₂	R ²¹⁶ =N(C ₆ H ₅) ₂	H
X-33	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =N(Ph) ₂	R ²¹⁶ =N(Ph) ₂	H
X-34	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =Cl	R ²¹⁶ =Cl	H
X-35	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =CH ₃	R ²¹⁶ =CH ₃	H
X-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =CH ₃
X-37	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =OCH ₃
X-38	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =N(CH ₃) ₂
X-39	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =Cl
X-40	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =CH ₃
X-41			H	H	H	H	H
X-42			H	H	H	H	H
X-43			H	H	H	H	H
X-44			H	H	H	H	H
X-45			H	H	H	H	H













[0157]

[Formula 90]



[0158]

[Formula 91]

化合物 No.	Ar ⁴	Ar ⁶	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁰ ~R ²²³	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁶	R ²⁷ ~R ⁴⁴
XI-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
XI-2	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁷ =R ⁴² =Cl
XI-3	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁷ =R ⁴² =OCH ₃
XI-4	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁷ =R ⁴² =CH ₃
XI-5			H	H	H	H	H
XI-6			H	H	H	H	H
XI-7			H	H	H	H	H
XI-8			H	H	H	H	H
XI-9			H	H	H	H	H
XI-10			H	H	H	H	H

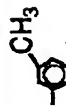


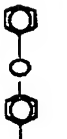

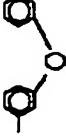
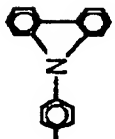
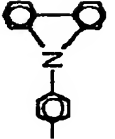


[0159]

[Formula 92]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
XI-11			H	H	H	H	H
XI-12			H	H	H	H	H
XI-13			H	H	H	H	H
XI-14			H	H	H	H	H
XI-15			H	H	H	H	H
XI-16			H	H	H	H	H
XI-17			H	H	H	H	H
XI-18			H	H	H	H	H













[0160]

[Formula 93]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁹ ~R ²²²	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²¹⁹
XI-19			H	H	H	H	H
XI-20			H	H	H	H	H
XI-21			H	H	H	H	H
XI-22			H	H	H	H	H
XI-23			H	R ²²⁰ =CH ₃	H	R ²¹⁵ =CH ₃	H
XI-24	Ph	Ph	H	R ²²⁰ =CH ₃	H	R ²¹⁷ =CH ₃	H
XI-25	Ph	Ph	H	R ²²¹ =CH ₃	H	R ²¹⁶ =CH ₃	H
XI-26	Ph	Ph	H	R ²²¹ =t-C ₄ H ₉	H	R ²¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
XI-27	Ph	Ph	H	R ²²¹ =OCH ₃	H	R ²¹⁶ =OCH ₃	H
XI-28	Ph	Ph	H	R ²²¹ =Ph	H	H	H
XI-29	Ph	Ph	H	R ²²¹ =OPh	H	R ²¹⁶ =OPh	H
XI-30	Ph	Ph	H	R ²²¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ²¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H

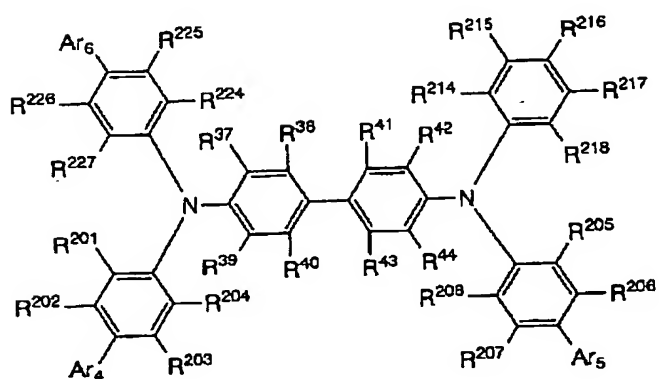
[0161]

[Formula 94]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁰ ~R ²²³	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²⁴⁴
XI-31	Ph	Ph	H	R ²²¹ =N(Ph) ₂	H	R ²¹⁶ =N(Ph) ₂	H
XI-32	Ph	Ph	H	R ²²¹ =Cl	H	R ²¹⁶ =Cl	H
XI-33	Ph	Ph	H	R ²²¹ =CH ₃	H	R ²¹⁷ =CH ₃	H
XI-34	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁵ =R ²²⁶ =CH ₃
XI-35	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁵ =R ²²⁶ =OCH ₃
XI-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁵ =R ²²⁶ =Cl
XI-37	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁵ =R ²²⁶ =N(CH ₃) ₂
XI-38	Ph	Ph	H	R ²²¹ = 	H	R ²¹⁶ = 	H
XI-39			H	H	H	H	H
XI-40			H	H	H	H	H
XI-41			H	H	H	H	H
XI-42			H	H	H	H	H
XI-43			H	H	H	H	H

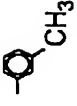

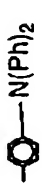

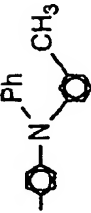
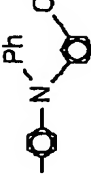



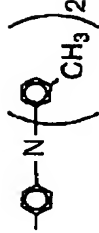
[0162]

[Formula 95]



[0163]

[Formula 96]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	Ar ₈	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹ ~R ²⁴
XII-1	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	H
XII-2	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =CH ₃	R ²¹ =R ²² =CH ₃
XII-3	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OCH ₃	H
XII-4	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OPh	H
XII-5	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =Cl	R ²¹ =R ²² =Cl
XII-6			Ph	H	H	H	H	H
XII-7			Ph	H	H	H	H	H
XII-8			Ph	H	H	H	H	H
XII-9			Ph	H	H	H	H	H
XII-10			Ph	H	H	H	H	H




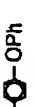
















[0164]

[Formula 97]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ^{210a}	R ²¹¹ ~R ²¹⁷	R ²¹⁸ ~R ²²⁴
XII-11				H	H	H	H
XII-12				H	H	H	H
XII-13				H	H	H	H
XII-14				H	H	H	H
XII-15			Ph	H	H	H	H
XII-16			Ph	H	H	H	H
XII-17			Ph	H	H	H	H
XII-18			Ph	H	H	H	H







[0165]

[Formula 98]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²⁴⁴
XII-19				H	H	H	H	H
XII-20				H	H	H	H	H
XII-21			Ph	H	H	H	H	H
XII-22				H	H	H	H	H
XII-23			Ph	H	H	H	H	H
XII-24				H	H	H	H	H
XII-25			Ph	H	H	H	H	H
XII-26		Ph		H	H	H	H	H

[0166]

[Formula 99]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
XII-27				H	H	H	H	H
XII-28			Ph	H	H	H	H	H
XII-29	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =CH ₃	H
XII-30	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁶ =CH ₃	H
XII-31	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁷ =t-C ₄ H ₉	H
XII-32	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁸ =OCH ₃	H
XII-33	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁹ = 	H
XII-34	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²²⁰ =OPh	H
XII-35	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²²¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
XII-36	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²²² =N(Ph) ₂	H
XII-37	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²²³ =Cl	H
XII-38	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁴ =R ²²⁵ =CH ₃
XII-39	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁶ =R ²²⁷ =OCH ₃
XII-40	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁸ =R ²²⁹ =N(CH ₃) ₂
XII-41	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²³⁰ =R ²³¹ =Cl

[0167]

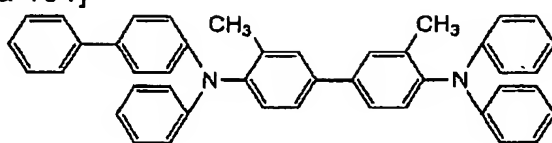
[Formula 100]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
XII-42	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²¹ ~R ²²⁴ =CH ₃
XII-43			Ph	H	H	H	H	H
XII-44			Ph	H	H	H	H	H
XII-45			Ph	H	H	H	H	H
XII-46			Ph	H	H	H	H	H
XII-47			Ph	H	H	H	H	H
XII-48			Ph	H	H	H	H	H

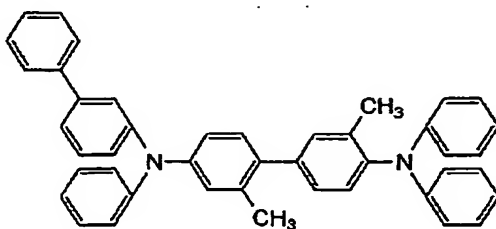
[0168]

[Formula 101]

XIII-1

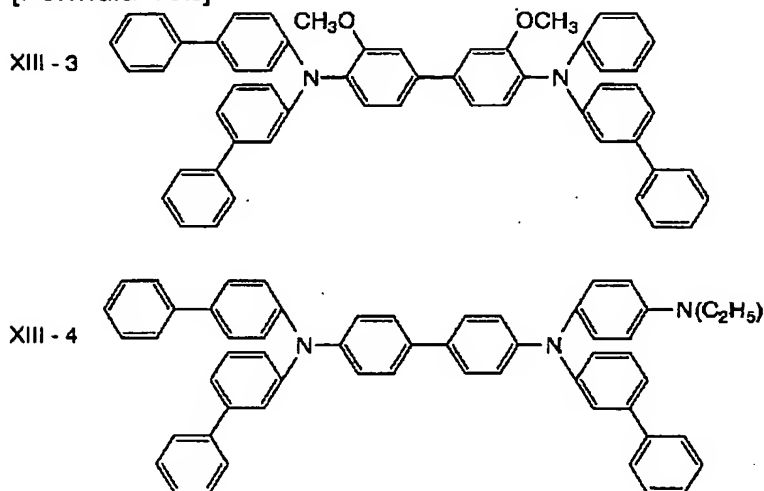


XIII-2



[0169]

[Formula 102]



[0170]The compound of this invention Jean Piccard, Herr. Chim. Acta., 7, and 789 (1924), In accordance with the method of a statement, it can apply correspondingly and compound to Jean Piccard, J. Am. Chem. Soc., 48, 2878 (1926), etc. According to the compound made into the purpose, it is the combination of a JI (biphenyl) amine compound, a diiodo biphenyl compound or a N,N'-diphenyl benzine compound, an iodo biphenyl compound, etc., and, specifically, is obtained by heating under existence of copper (Ullmann reaction).

[0171]The compound of this invention can be identified with mass analysis, an infrared absorption spectrum (IR), a ^1H nuclear magnetic resonance spectrum (NMR), etc.

[0172]The compound of these this inventions has about 640 to 2000 molecular weight, It has a high-melting point of 190-300 **, and the high glass transition temperature of 80-200 ** is shown, with the usual vacuum deposition etc., it is transparent, beyond a room temperature forms a stable amorphous state, it is obtained as a smooth and good film, and, moreover, it is maintained over a long period of time. The melting point is not shown but some compounds of this invention present an amorphous state also in an elevated temperature. Therefore, it can thin-film-ize by itself, without using binder resin.

[0173]The compound of this invention may use two or more sorts together, using only one sort.

[0174]The organic EL device of this invention has an organic compound layer of at least one layer, and the organic compound layer of at least one layer contains the compound for organic EL devices of this invention. The example of composition of the organic EL device of this invention is shown in drawing 1. The organic EL device 1 shown in the figure has the anode 3, the hole-injection transporting bed 4, the luminous layer 5, the electron injection transporting bed 6, and the negative pole 7 one by one on the substrate 2.

[0175]A luminous layer has an electron hole (hole) and electronic pouring functions, those transportation functions, and the function to make the recombination of an electron hole and an electron generate an exciton. It is preferred to use a neutral compound for a

luminous layer comparatively electronically. A hole-injection transporting bed has a function which bars the function which makes pouring of the electron hole from the anode easy, the function to convey an electron hole, and an electron, and an electron injection transporting bed has a function which bars the function which makes pouring of the electron from the negative pole easy, the function to convey an electron, and an electron hole.

These layers increase - Make the electron hole and electron which are poured in to a luminous layer shut up, make a recombination area optimize, and improve luminous efficiency.

A hole-injection transporting bed and an electron injection transporting bed are provided if needed in consideration of the high level of each function of the hole injection of the compound used for a luminous layer, electron hole transportation, electron injection, and electron transportation. For example, when the hole-injection transportation function or electron injection transportation function of the compound used for a luminous layer is high, a luminous layer can have composition which serves both as a hole-injection transporting bed or an electron injection transporting bed, without providing a hole-injection transporting bed or an electron injection transporting bed. It is necessary to provide neither a hole-injection transporting bed nor an electron injection transporting bed depending on the case. A hole-injection transporting bed and an electron injection transporting bed may be separately provided in a layer with a pouring function, and a layer with a transportation function in each.

[0176]Especially although the thickness of a luminous layer, the thickness of a hole-injection transporting bed, and the thickness in particular of an electron injection transporting bed are not limited but it changes also with formation methods, it is usually preferred to be referred to as 10-200 nm about 5-1000 nm.

[0177]What is necessary is just to make them into comparable as the thickness of a luminous layer or 1 / about 10 to 10 times, although the thickness of a hole-injection transporting bed and the thickness of an electron injection transporting bed are based on the design of a recombination-radiation field. As for a pouring layer, when dividing the pouring layer and transporting bed of an electron or an electron hole, it is preferred that 1 nm or more and a transporting bed set to not less than 20 nm. The maximum of the thickness of the pouring layer at this time and a transporting bed is [in a pouring layer] usually about 1000 nm at about 100 nm and a transporting bed. It is also the same as when providing two layers of pouring transporting beds about such thickness.

[0178]By what thickness is controlled for taking into consideration the carrier mobility and carrier density (decided by ionization potential and electron affinity) of the luminous layer and electron injection transporting bed to combine, or a hole-injection transporting bed. It is possible to design a recombination area and a luminous region freely, and design of the luminescent color, control of the light emitting luminance and the emission spectrum by the cross protection of two electrodes, and control of the spatial distribution of luminescence are enabled.

[0179]Although it is applicable to both a luminous layer and a hole-injection transporting bed, since the compound of this invention has good hole-injection transportability, using for a hole-injection transporting bed is preferred.

[0180]The case where the compound of this invention is used for a hole-injection transporting bed is explained. What is necessary is to vapor-deposit the compound of this invention, or to make it distribute in a resin binder, to coat a hole-injection transporting bed, and just to form it. If it vapor-deposits especially, good amorphous films will be obtained.

[0181]The various organic compounds indicated to the various organic compounds used for the usual organic EL device, for example, JP,63-295695,A, JP,2-191694,A, JP,3-792,A, etc. can be used together to a hole-injection transporting bed. For example, other the third class of aromatic amine other than the compound of this invention, a hydrazone derivative, a carbazole derivative, a triazole derivative, an imidazole derivative, the oxadiazole derivative that has an amino group, a polythiophene, etc. may be laminated with the compound of this invention, or it may mix.

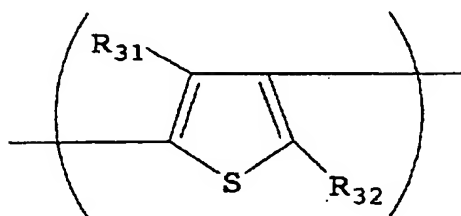
[0182]When dividing a hole-injection transporting bed into a hole injection layer and an electron hole transporting bed and ****(ing) it, desirable combination can be chosen and used out of the compound for hole-injection transporting beds. At this time, it is preferred to laminate in order of the layer of the small compound of ionization potential from the anode sides (ITO etc.). It is preferred to use a filmy good compound for the anode surface. About such laminating order, it is also the same as when providing a hole-injection transporting bed more than two-layer. By considering it as such laminating order, driver voltage can fall and generating of current leakage, and generating and growth of a dark spot can be prevented. Since vacuum evaporation is used and an about 1-10-nm thin film can also be made pinhole[homogeneity and]-free, when element-izing, Even if ionization potential is small to a hole injection layer and it uses a compound which has absorption in a visible portion, decline in the efficiency by the tone change and resorption of the luminescent color can be prevented.

[0183]As an organic compound which uses the compound of this invention together to the hole-injection transporting bed used as the main ingredients, A polythiophene is preferred, and after vapor-depositing a polythiophene on the anode as a filmy good hole injection layer or the first hole-injection transporting bed, it is still more preferred from a point of ionization potential to laminate the compound of this invention as an electron hole transporting bed or the second hole-injection transporting bed.

[0184]Using for this invention as a desirable polythiophene, The polymer which has a structural unit shown by ** 103 (henceforth "the polymer A"), What is chosen from the polymer (the following, the "polymer C") shown by the copolymer (henceforth "the copolymer B") and ** 105 which have a structural unit shown by ** 103 and a structural unit shown by ** 104 is mentioned.

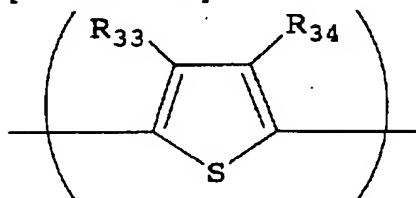
[0185]

[Formula 103]



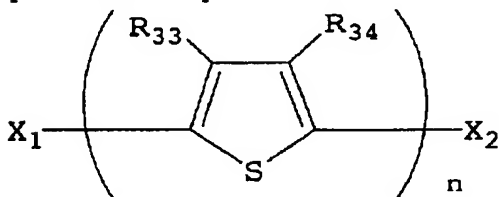
[0186]

[Formula 104]



[0187]

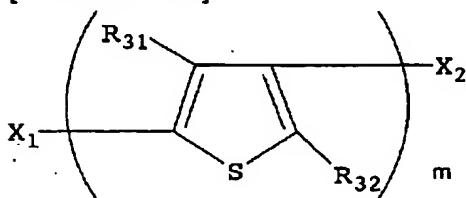
[Formula 105]



[0188]First, the polymer A is explained. The polymer A has a structural unit of ** 103, for example, is shown by ** 106.

[0189]

[Formula 106]



[0190]When it describes about ** 103 and ** 106, R₃₁ and R₃₂ express a hydrogen atom, an aromatic hydrocarbon group, or an aliphatic hydrocarbon group, respectively, and these may be the same or may differ.

[0191]As an aromatic hydrocarbon group expressed with R₃₁ and R₃₂, it could replace, or may have a substituent, and the thing of the carbon numbers 6-15 is preferred. As a substituent when it has a substituent, an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, a cyano group, etc. are mentioned. As an example of an aromatic hydrocarbon group, a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl group, a biphenyl group, a naphthyl group, etc. are mentioned.

[0192]As an aliphatic hydrocarbon group expressed with R₃₁ and R₃₂, an alkyl group, a

cycloalkyl group, etc. are mentioned and these things may have a substituent also in no replacing. Especially, the thing of the carbon numbers 1-6 is preferred, and, specifically, a methyl group, an ethyl group, i-propyl group, t-butyl group, etc. are mentioned.

[0193]As R_{31} and R_{32} , a hydrogen atom and an aromatic hydrocarbon group are preferred, and a hydrogen atom is especially preferred.

[0194]the average degree of polymerization (m of **, 106) of the polymer A in a layer -- 4-100 -- desirable -- 5-40 -- it is 5-20 still more preferably. In this case, even if the repeating unit shown by ** 103 is the completely same polymer (homopolymer), it may be a copolymer (copolymer) which comprises a structural unit from which the combination of R_{31} and R_{32} differs in **. As a copolymer, they may be any, such as a random copolymer, an alternating copolymer, and a block copolymer.

[0195]The weight average molecular weight of the polymer A in a layer is 300 to about 10000.

[0196]The end groups (X_1 and X_2 of **) of the polymer A are halogen atoms, such as a hydrogen atom, chlorine, bromine, and iodine. Generally this end group is introduced depending on the starting material in the case of composition of the polymer A. Furthermore, other substituents can also be introduced in the culmination of a polymerization reaction.

[0197]Although it is preferred to comprise only a structural unit of ** 103 as for the polymer A, as long as it is less than 10 mol %, other monomer components may be contained.

[0198]The example of the polymer A is shown in **. R_{31} of ** 103 thru/or ** 106 and the combination of R_{32} show to ** 107.

[0199]

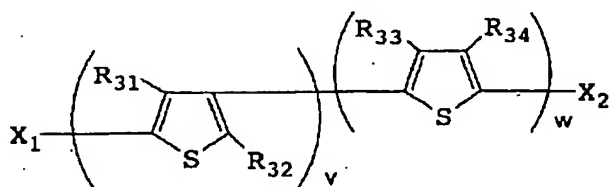
[Formula 107]

重合体	R_{31}	R_{32}	
A-1	H	H	(ホモポリマー)
A-2	H	Ph	(ホモポリマー)
A-3	Ph	H	(ホモポリマー)
A-4	Ph	Ph	(ホモポリマー)
A-5	H	CH ₃	(ホモポリマー)
A-6	H	t-C ₄ H ₉	(ホモポリマー)

[0200]Next, the copolymer B is explained. The copolymer B has a structural unit of **, and a structural unit of **, for example, is shown by **.

[0201]

[Formula 108]



[0202]About ** 103, it is the same as that of the thing of the polymer A. Therefore, R_{31} in ** 108 and R_{32} are the same as that of the thing of ** 103.

[0203]When it describes about ** 104, R_{33} and R_{34} express a hydrogen atom, an aromatic hydrocarbon group, or an aliphatic hydrocarbon group, respectively, and these may be the same or may differ.

[0204]The example of an aromatic hydrocarbon group and an aliphatic hydrocarbon group expressed with R_{33} and R_{34} can mention what R_{31} of ** 103 and R_{32} mentioned by the way, and the same thing. The desirable thing of R_{33} and R_{34} is the same as that of R_{31} and R_{32} . It may combine with each other, and R_{33} and R_{34} may form a ring, and may condense it in a thiophene ring. The benzene ring etc. are mentioned as a condensed ring in this case. About this R_{33} and R_{34} , it is the same also in ** 108.

[0205]the average degree of polymerization ($v+w$ in ** 108) of the copolymer B in a layer -- the polymer A -- the same -- 4-100 -- desirable -- 5-40 -- it is 5-20 still more preferably. The structural units of the structural unit /-izing 104 of ** 103 of the ratio of the structural unit of ** 103 and the structural unit of ** 104 are about 10 / one to 1/10 in a mole ratio.

[0206]The weight average molecular weight of the copolymer B in a layer is 300 to about 10000.

[0207]The end group (X_1 and X_2 in ** 108) of the copolymer B is the same as that of the polymer A, and, generally it depends for it on the starting material in the case of composition of the copolymer B thru/or its ratio.

[0208]Although it is preferred like the polymer A to comprise a structural unit of ** 103 and a structural unit of ** 104 as for the copolymer B, as long as it is less than 10 mol %, other monomer components may be contained. The copolymers B may be any, such as a random copolymer, an alternating copolymer, and a block copolymer, and the structural formula of ** 108 includes such a structure. The structural units of ** 103 and ** 104 may be the same respectively, or they may differ.

[0209]The example of the copolymer B is shown in ** 109. The combination of R_{31} of ** 103, the combination of R_{32} , R_{33} of ** 104 and the combination of R_{34} , i.e., R_{31} of ** 108, R_{32} , R_{33} , and R_{34} shows to ** 109.

[0210]

[Formula 109]

共重合体	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄
B-1	H	H	H	H
B-2	H	CH ₃	H	H
B-3	H	Ph	H	H
B-4	H	Ph	Ph	Ph

[0211]The polymer C of ** 105 is explained. If it describes about ** 105, R₃₃ and R₃₄ are synonymous with the thing of ** 104, and their desirable thing is also the same.

[0212]X₁ and X₂ may be the same respectively, or may differ from each other, and are halogen atoms, such as a hydrogen atom or chlorine, bromine, and iodine, like the end group of the polymer A and the copolymer B. X₁ and X₂ are dependent on the starting material in the case of composition of the polymer C.

[0213]n expresses an average degree of polymerization -- the inside of a layer -- the polymer A and the copolymer B -- the same -- 4-100 -- desirable -- 5-40 -- it is 5-20 still more preferably. In this case, even if the combination of R₃₃ and R₃₄ is the same polymer (homopolymer), it may be a copolymer (copolymer) in which the combination of R₃₃ and R₃₄ differs. As a copolymer, they may be any, such as a random copolymer, an alternating copolymer, and a block copolymer.

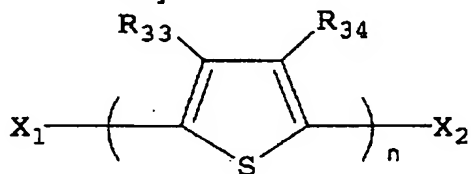
[0214]The weight average molecular weight of the polymer C in a layer is 300 to about 10000.

[0215]Although it is preferred that it is structure as shown in ** 105 as for the polymer C, as long as it is less than 10 mol %, other monomer components may be contained like the polymer A and the copolymer B.

[0216]The example of the polymer C is shown in ** 110 and ** 111. ** 110 is the same as ** 105, and R₃₃ of ** 110 and the combination of R₃₄ show to ** 111.

[0217]

[Formula 110]



[0218]

[Formula 111]

重 合 体	R _{1,2}	R _{3,4}	
C-1	H	H	(ホモポリマー)
C-2	H	Ph	(ホモポリマー)
C-3	Ph	Ph	(ホモポリマー)
C-4	H	4-メトキシフェニル	(ホモポリマー)
C-5	CH ₃	CH ₃	(ホモポリマー)
C-6	H	CH ₃	(ホモポリマー)

[0219]Especially the thing for which the polymer C is used among the above-mentioned polymers as a polythiophene in this invention is preferred.

[0220]A polythiophene may use two or more sorts together, using only one sort.

[0221]The melting point of the polythiophene used for this invention does not have not less than 300 ** or the melting point, and the good film of an amorphous state or a micro crystallite state is obtained by vacuum deposition.

[0222]As mentioned above, when using the compound of this invention for a hole-injection transporting bed, in a luminous layer, the fluorescence substance which is a compound which has a luminescence function is contained. At least one sort chosen from compounds, such as a compound which is indicated by JP,63-264692,A, for example, Quinacridone, rubrene, and styryl system coloring matter, as this fluorescence substance, for example is mentioned. In addition, metal complex coloring matter, such as tris(8-quinolinolato) aluminum, tetraphenylbutadiene, anthracene, perylene, coronene, a 12-phtalo peri non derivative, etc. are mentioned. A luminous layer is formed in predetermined thickness by vapor-depositing these organic fluorescent substances, or making it distribute in a resin binder, and coating.

[0223]In an electron injection transporting bed, organometallic complexes, such as tris(8-quinolinolato) aluminum, An oxadiazole derivative, a perylene derivative, a pyridine derivative, a pyrimidine derivative, a quinoline derivative, a quinoxaline derivative, a diphenyl quinone derivative, a nitration fluorene derivative, etc. can be used. An electron injection transporting bed may serve as a luminous layer, and, in such a case, it is also preferred to use tris(8-quinolinolato) aluminum etc. What is necessary is just to depend formation of an electron injection transporting bed as well as a hole-injection transporting bed or a luminous layer on vacuum evaporation etc.

[0224]When dividing an electron injection transporting bed into an electronic injection layer and an electron transport layer and ****(ing) it, desirable combination can be chosen and used out of the compound for electron injection transporting beds. At this time, it is preferred to laminate in order of the layer of a compound with a large value of electron affinity from the negative pole side. It is also the same as when providing an electron injection transporting bed more than two-layer about such laminating order.

[0225]The singlet oxygen quencher may contain in the organic compound layer.

[0226]As such a quencher, rubrene, a nickel complex, diphenylisobenzofuran, the third class amine, etc. are mentioned. Especially rubrene is especially preferred. As for the content of such a quencher, when using together with the compound of this invention, it is preferred to use less than 10 mol % of the compound of this invention.

[0227]It is preferred to dope rubrene to an organic compound layer in this invention.

[0228]A dope may go to the organic compound layer whole region, and is good preferably to consider it as the hole-injection transporting bed whole region. Since it is thought preferred that rubrene exists in a contact interface with the organic compound layer of a carrier recombination area, a luminous region, and its neighborhood, for example, a hole-injection transporting bed, especially, it is not necessary to necessarily consider it as the hole-injection transporting bed whole region. Although it is good also as a field of the half by the side of the luminous layer (it contains also when serving as an electron injection transporting bed.) which touches this of a hole-injection transporting bed, or an electron injection transporting bed (when a hole-injection transporting bed serves as a luminous layer), it is usually considered as the hole-injection transporting bed whole region. It can also be considered as the field of the half by the side of the luminous layer which touches this of the hole-injection transporting bed whole region or a hole-injection transporting bed depending on the case, or an electron injection transporting bed, and the field of the hole-injection transporting bed side half of a luminous layer or an electron injection transporting bed. In particular, in a hole-injection transporting bed, the concomitant use with the compound of this invention and rubrene is preferred.

[0229]As for use of high concentration [start / rubrene / as for the doping concentration of rubrene / concentration quenching], it is preferred undesirably to consider it as 0.1 - 50wt% to the whole doped layer, and it is preferred to consider it as 0.1 - 20wt% especially further 0.1 - 30wt%.

[0230]Other fluorescence substances besides rubrene may be doped in this invention.

[0231]It is preferred to provide especially the mixed layer containing the mixture of both compounds as a luminous layer in this invention between the layer containing the compound of this invention and the layer containing the compound which has other functions. In order to raise luminescence intensity, the compound (fluorescence substance) which has a luminescence function in the mixed layer may be doped.

[0232]It is preferred to provide especially, the layer containing a mixture with the compound (the compound having a luminescence function is also included.) which has an electron injection transportation function as a luminous layer, since the compound of this invention is a compound which has a hole-injection transportation function. The compound which has an electron injection transportation function with which this mixing is presented can be chosen from the compounds for the aforementioned electron injection transportation, and can be used. Specifically, it is preferred to use tris(8-quinolinolato) aluminum etc.

[0233]In a mixed layer, two or more sorts of compounds which have an electron hole and an electron injection transportation function may be respectively used together, using only

one sort, as a compound which has a hole-injection transportation function, besides the compound of this invention, can be chosen from the compound for the aforementioned hole-injection transportation, and can be used.

[0234]Especially, it is preferred to laminate the hole-injection transporting bed which used the compound of this invention on the hole-injection transporting bed using a polythiophene especially, and to make both mixed layer intervene as a luminous layer between this hole-injection transporting bed and an electron injection transporting bed.

[0235]Although the mixture ratio in this case is based on carrier mobility, The compound of this invention to the whole mixed layer 30 - 70wt%, and further 40 - 60wt %, It is 50wt% especially. It is preferred to make it become a grade (about [Therefore, a weight ratio, 30 / 70 - 70/30, further 40 / 60 - 60/40 of the compound which usually has the compound / electron injection transportation function of this invention, especially] 50/50).

[0236]It is preferred that less than the thickness of an organic compound layer carries out from the thickness equivalent to one layer of molecular layers, as for the thickness of a mixed layer, it is preferred to specifically be referred to as 1-85 nm, and it is preferred to be especially referred to as 5-50 nm further 5-60 nm.

[0237]Although the vapor codeposition evaporated from a different deposition source as a formation method of a mixed layer is preferred, when steam pressure (evaporating temperature) is comparable or very near, it can be made to be able to mix within the same vacuum evaporation board beforehand, and can also vapor-deposit. Although it is more desirable for compounds to mix the mixed layer uniformly, depending on the case, a compound may exist in island shape.

[0238]A mixed layer can be used also for organic compound layers other than a luminous layer. However, high-intensity uniform light emission may become it is preferred to make it a part of organic compound layer which exists in an element, and if all organic compound layers are made into a mixed layer, will be hard to be obtained.

[0239]Although the compound of this invention is preferably used for a hole-injection transporting bed, It is preferred that the difference of the ionization potential I_p with the luminous layer (it contains also when serving as an electron injection transporting bed.) provided in contact with this hole-injection transporting bed is 0.25 eV or more, and it is especially preferred that it is 0.25-0.40 eV.

[0240]Since the layer which touches this layer is an electron injection transporting bed when the layer containing the compound of this invention is a layer which has a hole-injection transportation function and the difference of the above-mentioned ionization potential I_p is a layer which functions also as a luminous layer, it is considered as a difference with this layer.

[0241]The absolute value of the ionization potential I_p of the compound of this invention is about 5.0-5.4 eV.

[0242]The above-mentioned ionization potential I_p Shirohashi, Isobe, Uda, an electronic industry material, It is the value which measured the vacuum evaporation film of the

monolayer of 10 - 200-nm thickness using the sample which formed membranes on the substrate which has an ITO transparent electrode, slide glass, etc. using the low-energy-electron-spectroscopy device "Model AC-1" (made by Riken Keiki) according to the statement of 123 (1985).

[0243]An above low-energy-electron-spectroscopy device is a thing of composition of being shown in drawing 2.

[0244]As shown in drawing 2, the spectral device 10 is constituted by the 11 monochromator ultraviolet ray lamp 12, the detector 13, the low-energy-electrons counting device 14, the control device 15, the operation display 16, and X-Y stage 17, and measures by laying the sample S on an X-Y stage.

[0245]The spectrum of the light which came out of this lamp to the ultraviolet ray lamp 11 using the deuterium lamp is carried out to the arbitrary wavelength of 200-360 nm by the monochromator 12, and the sample S surface is irradiated. If 200-360-nm light is converted into energy using the formula of $E=h\nu=h(c/\lambda)$ (E: energy, h: Planck constant, ν : pitch, λ : wavelength), it will be respectively set to 6.2-3.4 eV. If the sweep of this light is carried out toward the higher one from the lower one of excitation energy, the electron emission by a photoelectric effect will start with a certain energy. This energy is a value generally called photoelectrical work function. Thus, the emitted photoelectron is calculated using the detector 13 and the low-energy-electrons counting device 14, After calculating bag land amendment, amendment of the counting loss in a dead time, etc., excitation energy and the amount characteristic of emission electron (basic characteristic) as shown in drawing 3 are displayed on the display of the operation display 16.

[0246]If this rate of photoelectric emission (CountPerSecond : CPS) and the relation of excitation energy (eV) make a vertical axis n-th power (CPS)ⁿ of the rate of photoelectric emission and a horizontal axis is made into excitation energy as shown in the basic characteristic, it can express with straight-line relations. Here, the value of n has usually adopted one half.

[0247]The control device 15 is performing wavelength drive of the monochromator 12, control of the sample position by X-Y stage 17, and count control of the low-energy-electrons coefficient device 14.

[0248]Therefore, in this invention, the photoelectrical work function obtained from drawing 3 is made into the ionization potential I_p .

[0249]When it is a time of the compound of further others containing and the compound of this invention is made the layer containing the compound of this invention with the main ingredients (it is usually 50wt% the above content), It shall be considered that the value of the ionization potential I_p acquired from the monolayer of the compound of this invention is the ionization potential I_p of this layer. Also when two or more sorts of compounds contain in the layer containing the compound of this invention, and the layer compared, it shall be considered that the value of the ionization potential I_p acquired from the monolayer of the compound used as the main ingredients (usually 50wt% more than content) is the

ionization potential I_p of this layer.

[0250]The absolute value of the ionization potential I_p becomes what has the one of the monolayer of the compound of this invention smaller than the monolayer of the compound compared and contrasted.

[0251]The concept of such ionization potential shall not be applied in the composition between which the mixed layer was made to be placed.

[0252]It is preferred to use the alloy which contains a small material of a work function, for example, Li, Na, Mg, aluminum, Ag, In(s), or these one or more sorts in the negative pole. As for the negative pole, it is preferred that a crystal grain is fine, and it is preferred especially that it is an amorphous state. As for the thickness of the negative pole, it is preferred to be referred to as about 10-1000 nm.

[0253]In order to carry out surface light of the organic EL device, the thing with at least one transparent electrode for which the material and thickness of the anode are determined that the transmissivity of luminescent light will be not less than 80% preferably since the material of the negative pole has restriction as it was, and it carries out, needs to be translucent and being described above is preferred. It is preferred to specifically use for the anode the polypyrrole etc. which doped ITO, SnO_2 , nickel, Au, Pt, Pd, and a dopant, for example. As for the thickness of the anode, it is preferred to be referred to as about 10-500 nm. In order to raise the reliability of an element, it is required for driver voltage to be low, but ITO of 10-30ohms / ** is mentioned as a desirable thing.

[0254]Although there is no restriction in particular in a substrate material, in order to take out luminescent light from the substrate side, in the example of a graphic display, the transparency thru/or translucent material of glass, resin, etc. is used. The luminescent color may be controlled using the color conversion membrane which contains a color filter film and a fluorescence substance in a substrate, or a dielectric reflecting film.

[0255]When using an opaque material for a substrate, built-up sequence shown in drawing 1 may be made reverse.

[0256]Next, the manufacturing method of the organic EL device of this invention is explained.

[0257]As for the negative pole and the anode, it is preferred to form with vapor phase growth, such as vacuum deposition and a sputtering technique.

[0258]It is preferred to use a vacuum deposition method for formation of a hole-injection transporting bed, a luminous layer, and an electron injection transporting bed, since a homogeneous thin film can be formed. When a vacuum deposition method is used, a homogeneous thin film of 0.1 micrometer or less (a lower limit is usually about 0.001 micrometer.) is obtained for an amorphous state or a crystal grain diameter. If the crystal grain diameter is over 0.1 micrometer, it will become uneven luminescence, driver voltage of an element must be made high, and the injection efficiency of an electric charge will also fall remarkably.

[0259]As for an evaporation rate, although the conditions in particular of vacuum deposition

are not limited, it is considered as the degree of vacuum below 10^{-3} Pa, and it is preferred to carry out in about 0.1-1 nm/[sec and]. It is preferred to form each class continuously in a vacuum. Since it can prevent an impurity sticking to the interface of each class if it forms continuously in a vacuum, a high characteristic is acquired. Driver voltage of an element can be made low.

[0260] When using a vacuum deposition method for formation of these each class, and making one layer contain two or more compounds, it is preferred to carry out temperature control of each boat into which the compound was put individually, and to carry out vapor codeposition, but after mixing beforehand, it may vapor-deposit. In addition to this, the solution applying method (spin coat, dip, the cast, etc.) Langmuir Blodgett (LB) method etc. can also be used. It is good also as composition which distributes the compound of this invention in matrix materials, such as polymer, in the solution applying method.

[0261] although the organic EL device of this invention is usually used as a direct-current drive type EL element -- an alternating current drive -- or a pulse drive can also be carried out. Impressed electromotive force is usually made into about 2-20V.

[0262] The application to optoelectric transducers, for example, a photoelectric cell, and photosensors other than an organic EL device is possible for the compound of this invention as an organic semiconductor material which has donor nature. It is useful also as a thermochromic material using transition between an amorphous state and a crystal.

[0263]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown with a comparative example, and this invention is explained still in detail.

[0264] To the ordinary pressure hydrogenation device of 2000 ml of composition of <Example 1> N,N,N',N'-tetra(3-biphenyl) benzidine (compound No. I-1), (1.26 mol) of m-nitrobiphenyl 250g, Pd-C 12.5g and 1250 ml of ethanol were taught 5%, and hydrogen gas of the amount of theories was made to absorb at a room temperature. It filtered, the catalyst was removed, solvent distilling off of the filtrate was carried out, and 212 g of m-aminobiphenyl was obtained (99.9% of yield). except for m-nitrobiphenyl having been 254 g (1.28 mol) -- the scale -- even if -- 1 batch reaction was obtained and carried out and 215 g of m-aminobiphenyl was obtained (99.7% of yield).

[0265] 775 ml of concentrated hydrochloric acid, 775 ml of water, and the ice 775g are taught to a 10000-ml reaction vessel, and m-aminobiphenyl 125g (0.740 mol) was added and was made suspended. The 750-ml solution of the sodium nitrite 56.3g (0.816 mol) was dropped at this for 30 minutes below 0 **, and it stirred in the ** for 50 minutes after that. The 1250-ml solution of 185 g (1.12 mol) of potassium iodide was dropped at the obtained diazonium salt solution below 0 ** for 1 hour. It stirred by the ** for after-dropping 1 hour, and it returned to the room temperature and stirred for 2 hours.

[0266] Ethyl acetate extraction of the reaction solution was carried out, it rinsed and dried (magnesium sulfate), solvent distilling off of the organic layer was carried out, and the rough crystal was obtained. Further 1 batch reaction was taken on the scale, the obtained

rough crystal was set, silica gel column refining was carried out in n-hexane, and 297 g of m-iodobiphenyl was obtained (71.7% of yield of 2 batch *****).

[0267]To a 2000-ml reaction vessel, m-aminobiphenyl 140g (0.828 mol), m-iodobiphenyl 232g (0.829 mol), the potassium carbonate 63.1g (0.457 mol), 13.9 g of copper powder, and 800 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 32 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining of the obtained residue was carried out in n-hexane/toluene =4/1, and 44.5 g of JI (3-biphenyl) amine (high grade article) was obtained (16.7% of yield).

[0268]To a 500-ml reaction vessel, 44.5 g (0.139 mol) of JI (3-biphenyl) amine, The 4,4'-diiodobiphenyl 27.6g (0.0680 mol), the potassium carbonate 34.3g (0.249 mol), 2.3 g of copper powder, and 180 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining of the obtained residue was carried out in n-hexane/toluene =3/1, and 30 g of primary refining N,N,N',N'-tetra(3-biphenyl) benzidine was obtained (55.7% of yield). Recrystallization refining of this was carried out with toluene, and the 99.58% of purity article 6.0g and the 99.23% of purity article 5.0g were obtained (20.4% of yield). Sublimation refining was performed and the 99.99% of purity article 8.0g was obtained.

[0269]mass analysis: -- m/e 792 (M^+)

Infrared-absorption-spectrum (IR):drawing 4 NMR-spectrum: -- drawing 5 differential-scanning-calorimetry (DSC): -- the melting point 207.4 ** and glass transition temperature 95.8 ** [0270](0.429 mol) of 72.5 g of synthetic 4-aminobiphenyl of <Example 2> N,N,N',N'-tetra(4-biphenyl) benzidine (compound No. II-1), 4-iodobiphenyl 120g (0.429 mol), the potassium carbonate 32.6g (0.236 mol), the copper 6.8g (0.107 mol), and 430 ml of nitrobenzene were prepared, and it was made to react at 210 ** overnight. It cooled radiationally after the reaction and decompression distilling off of the solvent of filtrate was carried out after washing under chloroform except for copper salt in filtration under reduced pressure. 500 ml of methanol was added to residue, it cooled, and the precipitated crystal was separated. Since the TORIBI phenylamine of a by-product deposited if the heating and dissolving of the obtained crystal 49g are carried out to 250 ml of dimethylformamide (DMF) and it is water-cooled, it separated and removed, and the crystal which fed filtrate into 1000 ml of water, and deposited was separated, rinsed and swabbed in methanol.

[0271]The crystal 35g having contained the obtained moisture was recrystallized with 750 ml of toluene, and JI (4-biphenyl) amine of piece of yellowish green Lynn-like ** was obtained. The mother liquor was condensed and extracted the second **. The yield was 19g (13.8% of yield).

[0272]15 g (0.0467 mol) of JI (4-biphenyl) amine, and the 4,4'-diiodobiphenyl 9.5g (0.0234 mol), The potassium carbonate 9.7g (0.0702 mol), the copper 0.74g (0.0117 mol), and 76 ml of nitrobenzene were prepared, and 2 day and night were made to react at 220 **. 750

ml of after-reaction DMF was added, and it filtered at the time of heat, and except for copper salt, filtrate was cooled and the precipitated crystal was separated. Recrystallization was repeated for the crystal 25g having contained the obtained water 3 times with 100-times the amount toluene, and the N,N,N',N'-tetra(4-biphenyl) benzidine of ***** which is an object was obtained (the yield of 9 g, and 48.6% of yield). Sublimation refining was performed and the 99.99% of purity article was obtained.

[0273]Mass analysis: m/e 792 (M^+)

Infrared-absorption-spectrum (IR):drawing 6 NMR-spectrum: -- drawing 7 differential-scanning-calorimetry (DSC): -- the melting point 267.7 ** and glass transition temperature 131.8 ** [0274]To the reaction vessel of 10000 ml of composition of <Example 3> N,N'-diphenyl-N,N'-JI (3-biphenyl) benzidine (compound No. VII-1). 155 ml of concentrated hydrochloric acid, the water 155g, and the ice 155g are prepared, and m-aminobiphenyl 25g (0.148 mol) was added and was made suspended. The 150-ml solution of the sodium nitrite 11.3g (0.164 mol) was dropped at this for 30 minutes below 0 **, and it stirred in the ** for 50 minutes after that. The 250-ml solution of 37 g (0.223 mol) of potassium iodide was dropped at the obtained diazonium salt solution below 0 ** for 1 hour. It stirred by the ** for after-dropping 1 hour, and it returned to the room temperature and stirred for 2 hours. Ethyl acetate extraction of the reaction solution was carried out, it rinsed and dried (magnesium sulfate), solvent distilling off of the organic layer was carried out, and the rough crystal was obtained.

[0275]Silica gel column refining of this was carried out in n-hexane, and 28 g of m-iodobiphenyl was obtained.

[0276]To a 300-ml reaction vessel, 10 g (0.0298 mol) of N,N'-diphenylbenzidine, m-iodobiphenyl 25g (0.0893 mol), the potassium carbonate 12.3g (0.0891 mol), 2.6 g of copper powder, and 150 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining of the obtained residue was carried out in n-hexane/ethyl acetate =5/1, and 15 g of primary refining N,N'-diphenyl-N,N'-JI (3-biphenyl) benzidine was obtained (78.8% of yield). Recrystallization refining of this was carried out with toluene, and a 10.6-g 99.9% of purity article was obtained (55.6% of yield). Furthermore sublimation refining was performed and the 99.99% of purity article was obtained.

[0277]Mass analysis: m/e 640 (M^+)

Infrared-absorption-spectrum (IR):drawing 8 NMR-spectrum: -- drawing 9 differential-scanning-calorimetry (DSC): -- the melting point 189.8 ** and glass transition temperature 83.6 ** [0278]To the reaction vessel of 500 ml of composition of <Example 4> N,N'-diphenyl-N,N'-bis[4'-(N-phenyl-N-3-methylphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine (compound No. X-10), 33.6 g of N,N'-diphenylbenzidine. 25.0 g (0.11 mol) of (0.10 mol) m-iodotoluene, the potassium carbonate 27.6g (0.2 mol), 2.6 g of copper powder, and 200 ml

of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining was performed twice for the obtained residue in n-hexane/toluene =1/2, and 28.10 g of N,N'-diphenyl-N [-4-(N-phenyl-N-3-methylphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine was obtained (42% of yield). [0279]To a 500-ml reaction vessel, the 4,4'-diiodobiphenyl 8.1g (0.02 mol), 28.1 g (0.02 mol) of N,N'-diphenyl-N [-4-(N-phenyl-N-3-methylphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine, The potassium carbonate 11.04g (0.08 mol), 1.0 g of copper powder, and 100 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining was performed twice for the obtained residue in n-hexane/toluene =2/1, and the N,N'-diphenyl-N,N'-bis[-4'-(N-phenyl-N-3-methylphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine of a 11.62-g high grade was obtained (58% of yield). Recrystallization refining of this was carried out with the mixed solvent of hexane and toluene, and the solid of the transparent amorphous state with a light yellow [purity 99.9% of] of 7.3 g was obtained.

[0280]Mass analysis: m/e 1002 (M^+)

Infrared-absorption-spectrum (IR):drawing 10 NMR-spectrum: -- drawing 11 differential-scanning-calorimetry (DSC): -- the melting point was not observed (it was amorphous from the early state).

Glass transition temperature 132 ** [0281]To the reaction vessel of 300 ml of composition of <Example 5> N,N'-diphenyl-N,N'-bis[-4'-(N,N-di-3-biphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine (compound No. X-3), 16.1 g (0.050 mol) of JI (3-biphenyl) amine, The 4,4'-diiodobiphenyl 20.3g (0.050 mol), the potassium carbonate 13.8g (0.10 mol), 1.0 g of copper powder, and 100 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining of the obtained residue was carried out in n-hexane/toluene =5/1, and 12.0 g of 4'-[N,N'-JI (3-biphenylamino)]-4-iodo-1,1'-biphenyl was obtained (40% of yield).

[0282]To a 300-ml reaction vessel, the 4'-[N,N'-JI (3-biphenyl) amino]-4-iodo-1,1'-biphenyl 12.0g (0.020 mol), 3.03 g (0.009 mol) of N,N'-diphenylbenzidine, the potassium carbonate 5.52g (0.04 mol), 0.5 g of copper powder, and 100 ml of nitrobenzene were prepared, and heating flowing back was carried out under Ar air current for 24 hours. After ending reaction, it filtered and solvent distilling off of the filtrate was carried out except for the insoluble matter. Silica gel column refining was performed twice for the obtained residue in toluene/n-hexane =2/1, and 6.90 g of N,N'-diphenyl-N,N'-bis[-4'-(N,N-di-3-biphenylamino) biphenyl 4-yl] benzidine was obtained (60% of yield). Recrystallization refining of this was carried out with toluene, and the solid of the transparent amorphous state with a light yellow [purity 99.9% of] of 5.2 g was obtained. About this compound as well as Example 4, it identified by mass analysis, IR, and NMR.

[0283]Other compounds shown in ** 31 - the-izing 102 were compounded according to the above-mentioned method, and it identified by mass analysis, IR, and NMR.

[0284]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 6> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of an evaporation apparatus, and decompressed below to 1×10^{-4} Pa.

[0285]Subsequently, the compound of Example 1 was vapor-deposited in thickness of 55 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, and the thin film of the transparent amorphous state was obtained. Even if it neglected this from the inside of the atmosphere for more than ten months to the thermostat of 30 ** -100%RH which is a severe condition, and 60 ** -90%RH, crystallization did not take place, but was maintaining the stable amorphous state, and showed high thin-film-forming ability and leaving stability. It was 5.35 eV when the ionization potential Ip was measured about the film produced similarly by low-energy-electron-spectroscopy device AC-1 (made by Riken Keiki).

[0286]When experimented about the compound of <Example 7> example 2 and Example 3 as well as Example 6, even if it neglected it for more than ten months, crystallization did not take place like Example 6. Ip(s) of the vacuum evaporation film were 5.36 eV and 5.38 eV, respectively.

[0287]When experimented like [compound / of <Example 8> example 4 and Example 5] Example 6, even if it neglected it for more than ten months, crystallization did not take place like Example 6. Ip(s) of the vacuum evaporation film were 5.32 eV and 5.28 eV, respectively.

[0288]Instead of the compound of the <comparative example 1> example 1, it is compound **N,N'-diphenyl-N,N'-JI (3-methylphenyl)-4,4'-diamino-1,1'-biphenyl (melting point: 171.2 **). Glass transition temperature: 61.3 ** or compound **1,1'-bis(4-di-p-tolylamino phenyl) cyclohexane (melting point: 187.8 **) Glass transition temperature: Except having used 79.9 **, the thin film was produced by the same method as Example 6, and it was neglected to the thermostat of 30 ** -100%RH. In spite of having neglected it to the environmental condition looser than Examples 6-8 in temperature, as for compound **, crystallization of compound ** started on the 30th on the 3rd.

[0289]When Ip was measured about compound ** and compound ** like Example 6, compound ** and ** were 5.40 eV.

[0290]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 9> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of an evaporation apparatus, and decompressed below to 1×10^{-4} Pa.

[0291]First, the compound of Example 1 was vapor-deposited in thickness of 75 nm with

the evaporation rate of 0.2nm/sec, and it was considered as the hole-injection transporting bed.

[0292]Subsequently, with the reduced pressure state maintained, tris(8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of 50 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, and it was considered as electron injection transportation and a luminous layer.

[0293]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the organic EL device was obtained.

[0294]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm². In early stages, luminescence of the yellowish green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) of 6.5V and 400-cd/[m]² was checked. There was a rise of driver voltage in the meantime by 4.0V, and the half line of luminosity was 600 hours and the difference with the compound of Example 1 made into the hole-injection transporting bed was [Ip of the vacuum evaporation film of the tris(8-quinolinolato) aluminum made into the luminous layer is 5.64 eV, and] 0.29 eV.

[0295]In <Examples 10 and 11> example 9, the compound of Example 2 or the compound of Example 3 was used instead of the compound of Example 1, the EL element was obtained similarly, and the characteristic was investigated similarly.

[0296]In the <comparative example 2 and 3> example 9, compound ** or ** of the comparative example 1 was used instead of the compound of Example 1, the EL element was obtained similarly, and the characteristic was investigated similarly.

[0297]The characteristic is summarized about Examples 9-11 and the comparative examples 2-3, and it is shown in Table 1.

[0298]

[Table 1]

表 1

	化 合 物	初 期		輝度半減時		I P 差 (eV)
		輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例9	実施例1	400	6.5	600	4.0	0.29
実施例10	実施例2	420	6.5	620	4.1	0.28
実施例11	実施例3	380	6.6	500	3.8	0.26
比較例2	①	300	5.2	120	7.6	0.24
比較例3	②	360	8.5	<19*	絶縁破壊	0.24

* 3時間後には駆動電圧が11.5Vに上昇し、翌日(19時間後)には絶縁破壊していた。

[0299]In <Examples 12 and 13> example 9, when the compound of Example 4 or Example 5 was used instead of the compound of Example 1, the EL element was obtained similarly and the characteristic was investigated similarly, also in any, the result good [more than

equivalent] was indicated to be Example 9. The difference of I_p with tris(8-quinolinolato) aluminum was 0.36 eV with the compound of 0.32 eV and Example 5 in the compound of Example 4.

[0300]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 14> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of an evaporation apparatus, and decompressed below to 1×10^{-4} Pa.

[0301]First, poly (thiophene 2,5-diyl) was vapor-deposited in thickness of 20 nm with the evaporation rate of 0.1nm/sec, and it was considered as the first hole-injection transporting bed.

[0302]Subsequently, with the reduced pressure state maintained, the compound of Example 1 was vapor-deposited in thickness of 55 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, and it was considered as the second hole-injection transporting bed.

[0303]With the reduced pressure state maintained, tris(8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of 50 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, and it was considered as electron injection transportation and a luminous layer.

[0304]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the organic EL device was obtained.

[0305]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm^2 . In early stages, luminescence of the yellowish green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) of 6.0V and 350-cd/m^2 was checked. The half line of luminosity was 1600 hours, and moreover the rise of driver voltage in the meantime was 2.3V, there were no appearance and growth of a dark spot.

[0306]Furthermore, also after that, current leakage did not happen but showed stable luminescence.

[0307]Although the necessary condition for applying as a display is fully fulfilled, the continuation drive of these results was further carried out with high current density (40 mA/cm^2) from the meaning which accelerates life test. In early stages, high-intensity [of 1400 cd/m^2] was shown, the half line was 400 hours, and the rise of driver voltage in the meantime was 5.0V.

[0308]In <Examples 15 and 16> example 14, instead of the compound of Example 1, the compound of Example 2 or the compound of Example 3 was used, the EL element was obtained similarly, and the characteristic was similarly investigated on condition of current density 10 mA/cm^2 .

[0309]The characteristic in the conditions of current density 10 mA/cm^2 is summarized

about Examples 14-16, and it is shown in Table 2.

[0310]

[Table 2]

表 2

	化 合 物	初 期		輝度半減時		I p 差 (eV)
		輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例14	実施例 1	350	6.0	1600	2.3	0.29
実施例15	実施例 2	360	5.8	1800	2.5	0.28
実施例16	実施例 3	330	5.8	1500	2.3	0.26

[0311]In <Examples 17 and 18> example 14, instead of the compound of Example 1, When the EL element was similarly obtained using the compound of Example 4, or the compound of Example 5 and the characteristic was similarly investigated on condition of current density ² of 10mA/cm, also in any, the result good [more than equivalent] was indicated to be Example 14.

[0312]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 19> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of an evaporation apparatus, and decompressed below to 1x10⁻⁴Pa.

[0313]First, the compound and rubrene of Example 1 were vapor-deposited in total 75nm thickness with the evaporation rate of 0.2nm/[sec and] and 0.02nm/sec, respectively, and it was considered as the hole-injection transporting bed.

[0314]Subsequently, with the reduced pressure state maintained, tris(8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of 50 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, and it was considered as electron injection transportation and a luminous layer.

[0315]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the organic EL device was obtained.

[0316]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm². In early stages, luminescence of the yellow (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) of 6.2V and 550-cd/[m]² was checked. The half line of luminosity was 1500 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 2.8V.

[0317]In <Examples 20 and 21> example 19, instead of the compound of Example 1, the compound of Example 2 or the compound of Example 3 was used, the EL element was obtained similarly, and the characteristic was investigated similarly.

[0318]The characteristic is summarized about Examples 19-21, and it is shown in Table 3.

[0319]

[Table 3]

表 3

	化 合 物	初 期		輝度半減時		I p差 (eV)
		輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例19	実施例 1	550	6.2	1500	2.8	0.29
実施例20	実施例 2	580	6.1	1600	3.0	0.28
実施例21	実施例 3	530	6.2	1300	2.9	0.26

[0320]In <Examples 22 and 23> example 19, when the compound of Example 4 or the compound of Example 5 was used, the EL element was similarly obtained instead of the compound of Example 1 and the characteristic was investigated similarly, the result good [more than equivalent] was indicated to be Example 19.

[0321]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 24> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of a vacuum evaporator, and the vacuum chamber was decompressed below to 1×10^{-4} Pa.

[0322]First, poly (thiophene 2,5-diyl) was vapor-deposited in thickness of about 20 nm with the evaporation rate of about 0.1nm/sec, and it was considered as the first hole-injection transporting bed.

[0323]Subsequently, after returning a vacuum chamber under the atmosphere and decompressing a vacuum chamber below to 1×10^{-4} Pa again, Vapor codeposition of the compound and rubrene of Example 1 was carried out to the thickness of about 55 nm of totals in sec in the evaporation rate of 0.1-0.2nm/sec, and 0.01-0.02nm /, respectively, and it was considered as the second hole-injection transporting bed.

[0324]With the reduced pressure state maintained, tris(8-quinolinolato) aluminum was vapor-deposited in thickness of about 50 nm with the evaporation rate of 0.1-0.2nm/sec, and it was considered as electron injection transportation and a luminous layer.

[0325]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of about 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the EL element was obtained.

[0326]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm^2 . In early stages, luminescence of the yellow (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) of 6.2V and 420-cd/m^2 was checked. The half line of luminosity was 2000 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 4.9V.

[0327]Although the necessary condition for applying as a display is fully fulfilled, the

continuation drive of these results was further carried out with high current density (40 mA/cm^2) from the meaning which accelerates life test. In early stages, high-intensity [of 1490 cd/m^2] was shown, the half line was 500 hours, and the rise of driver voltage in the meantime was 3.5V.

[0328]In <Example 25> example 24, the compound of Example 4 was used instead of the compound of Example 1 used for the second hole-injection transporting bed, and also the EL element was obtained similarly. When the characteristic was investigated like [EL element / this] Example 24, the result good [more than equivalent] was indicated to be Example 24.

[0329]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 26> thickness of 200 nm, The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it cleans ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of a vacuum evaporator, and the vacuum chamber was decompressed below to $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

[0330]First, the compound of Example 1 was vapor-deposited in thickness of about 55nm/sec with the evaporation rate of 0.1-0.2nm/sec, and it was considered as the hole-injection transporting bed.

[0331]With the reduced pressure state maintained, vapor codeposition of the tris(8-quinolinolato) aluminum was carried out as said hole-injection transported material and an electron injection transported material with the almost same evaporation rate (0.1-0.2nm/(sec)), and it formed in a thickness of about 40 nm by making a mixed layer into a luminous layer.

[0332]With the reduced pressure state maintained, said electron injection transported material was vapor-deposited in thickness of about 30 nm with the evaporation rate of 0.1-0.2nm/sec, and it was considered as the electron injection transporting bed.

[0333]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of about 200 nm with the evaporation rate of 0.2nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the EL element was obtained.

[0334]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm^2 . In early stages, luminescence of the yellowish green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) of 6.7V and 470-cd/m^2 was checked. The half line of luminosity was 2000 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 3.0V.

[0335]In <Example 27> example 26, the compound of Example 4 was used instead of the compound of Example 1 used for the hole-injection transporting bed and the mixed layer (luminous layer), and also the EL element was obtained similarly. When the characteristic was investigated like [EL element / this] Example 26, the result good [more than equivalent] was indicated to be Example 26.

[0336]The glass substrate which has an ITO transparent electrode (anode) with a <Example 28> thickness of 200 nm was cleaned ultrasonically using neutral detergent, acetone, and ethanol. The substrate was pulled up out of boiling ethanol, it dried, and after UV/O₃-washing, it fixed to the substrate holder of a vacuum evaporator, and the vacuum chamber was decompressed below to 1×10^{-4} Pa.

[0337]First, poly (thiophene 2,5-diyl) was vapor-deposited in thickness of 20 nm with the evaporation rate of about 0.1 nm/sec, and it was considered as the first hole-injection transporting bed.

[0338]Subsequently, after returning the vacuum chamber under the atmosphere and decompressing a vacuum chamber below to 1×10^{-4} Pa again, the compound of Example 1 was vapor-deposited in thickness of about 35 nm with the evaporation rate of 0.1-0.2 nm/sec, and it was considered as the second hole-injection transporting bed.

[0339]With the reduced pressure state maintained, vapor codeposition of the tris(8-quinolinolato) aluminum was carried out with the almost same evaporation rate (0.1-0.2 nm/(sec)) as said second hole-injection transported material and an electron injection transported material, and it formed in a thickness of about 40 nm by making a mixed layer into a luminous layer.

[0340]With the reduced pressure state maintained, said electron injection transported material was vapor-deposited in thickness of about 30 nm with the evaporation rate of 0.1-0.2 nm/sec, and it was considered as the electron injection transporting bed.

[0341]MgAg (weight ratio 10:1) was vapor-deposited in thickness of about 200 nm with the evaporation rate of 0.2 nm/sec, it was considered as the negative pole, with the reduced pressure state maintained, and the EL element was obtained.

[0342]Direct current voltage was impressed to this EL element, and the continuation drive was carried out by the constant current density of bottom of drying atmosphere 10 mA/cm^2 . In early stages, luminescence of the yellowish green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) of 6.1V and 350-cd/m^2 was checked. The half line of luminosity was 3000 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 5.0V.

[0343]In <Example 29> example 28, the thickness of the mixed layer was 10 nm, and also the EL element was obtained similarly, and the characteristic was evaluated similarly. In early stages, the result checked luminescence of the yellowish green (luminescence maximum wavelength $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$) of 6.2V and 360 cd/m^2 . The half line of luminosity was 2100 hours and the rise of driver voltage in the meantime was 3.3V.

[0344]In <Example 30> example 28, the compound of Example 4 was used instead of the compound of Example 1 used for the second hole-injection transporting bed and the mixed layer (luminous layer), and also the EL element was obtained similarly. When the characteristic was investigated like [EL element / this] Example 28, the result good [more than equivalent] was indicated to be Example 28.

[0345]In the above-mentioned Examples 9-30, when various EL elements were obtained similarly, using similarly one or more sorts of the compound of illustrated this invention besides the compound of above-mentioned this invention and the characteristic was evaluated similarly, the same result was shown according to the composition of an element.

[0346]

[Effect of the Invention]The compound of this invention has the melting point and a high glass transition temperature, the thin film formed by the vacuum evaporation is transparent, and beyond a room temperature forms a stable amorphous state, and it shows smooth and good membraneous quality. Therefore, it can thin-film-ize by itself, without using binder resin.

[0347]In the compound for organic EL devices containing the above-mentioned compound, an organic compound layer and since preferably uses for a hole-injection transporting bed especially, uniform uniform surface light is possible, high-intensity is obtained by being stabilized over a long time, and the organic EL device of this invention is excellent in endurance and reliability.

[0348]In the organic EL device of this invention which used the compound of this invention for one layer by having made the hole-injection transporting bed two-layer, and used the polythiophene for other one layer especially, driver voltage and its rise can be suppressed low, there is no generating of a dark spot over a long time, and stable luminescence can be maintained.

[0349]Since the organic EL device of this invention has taken the element structure by which the difference of I_p was optimized, early brightness lowering is controlled and a luminescence life is prolonged.

[0350]In what doped rubrene, while early luminosity becomes high, a luminescence life is prolonged.

[0351]A luminescence life is prolonged by what made the luminous layer the mixed layer of the compound of this invention, and the compound which has an electron injection transportation function.

[Translation done.]

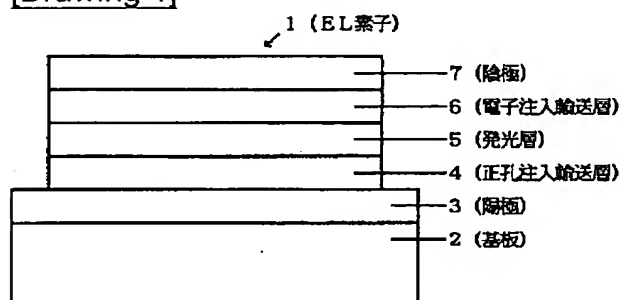
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

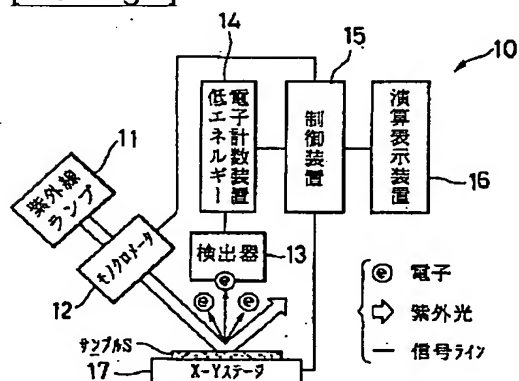
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

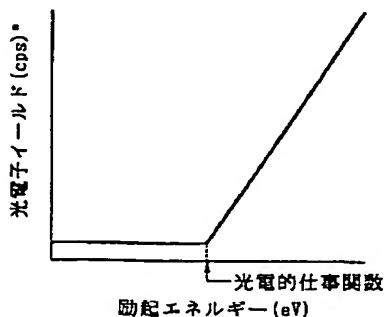
[Drawing 1]



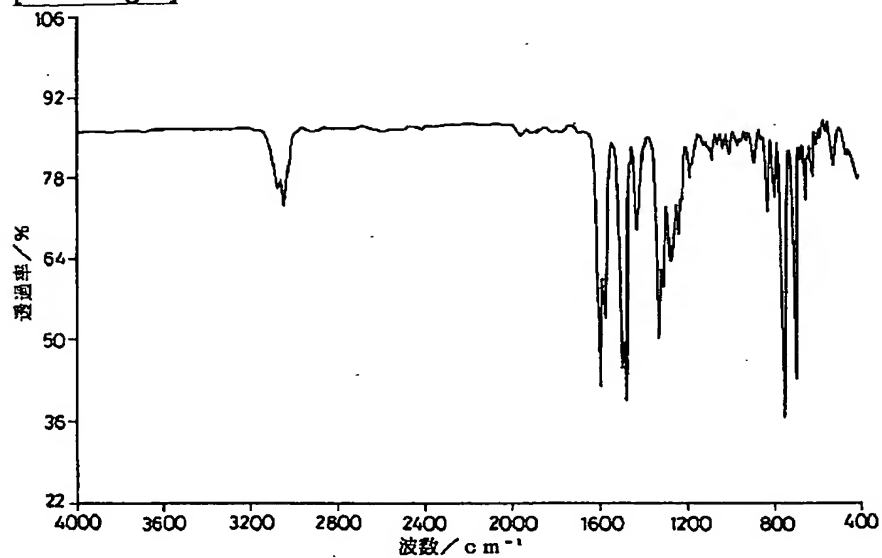
[Drawing 2]



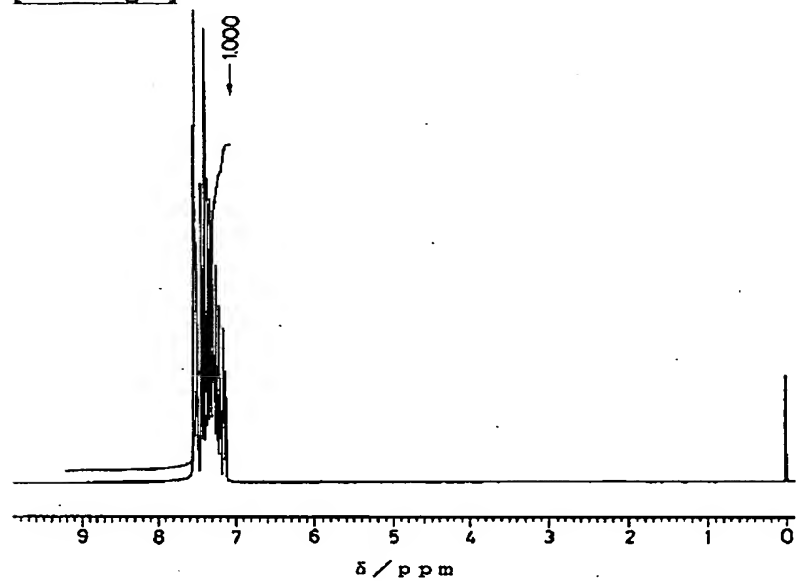
[Drawing 3]



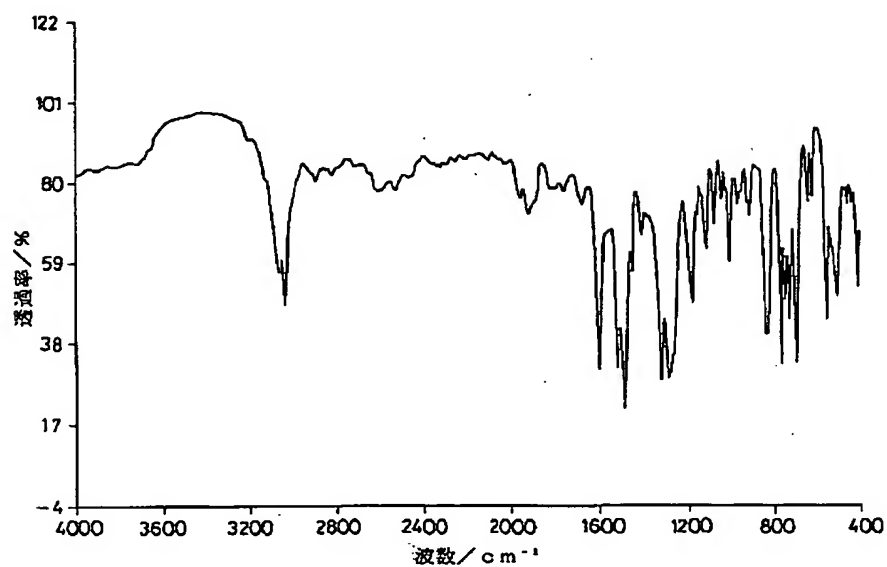
[Drawing 4]



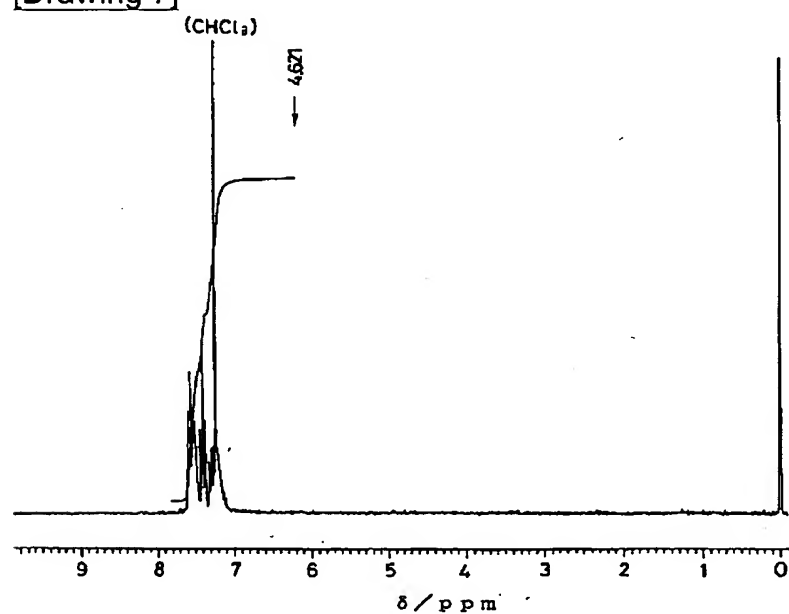
[Drawing 5]



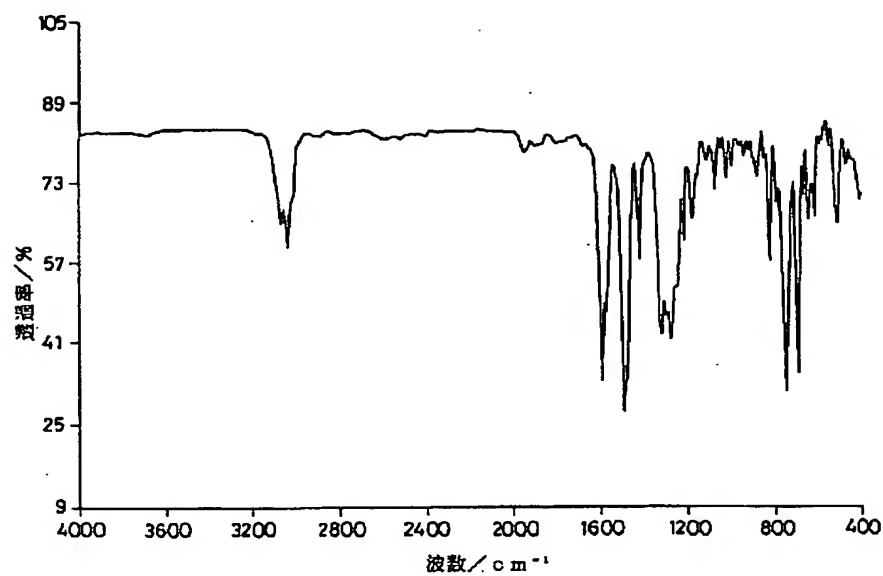
[Drawing 6]



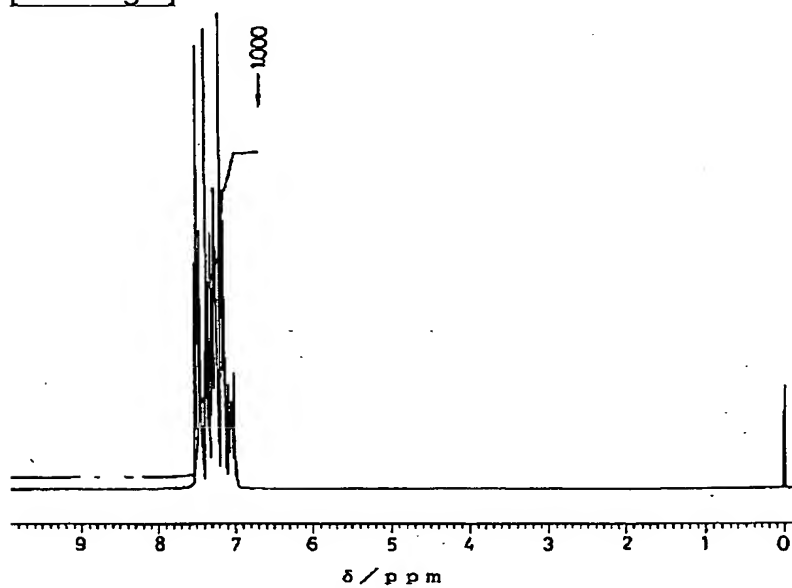
[Drawing 7]



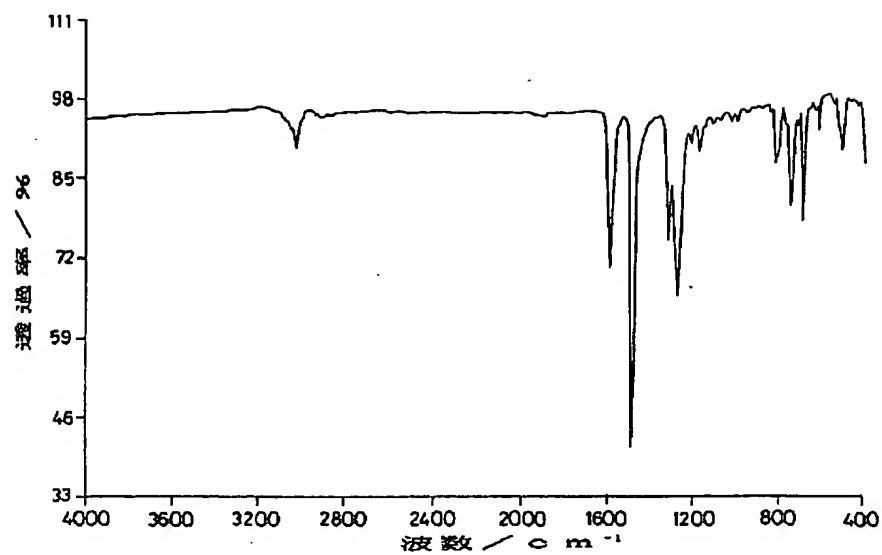
[Drawing 8]



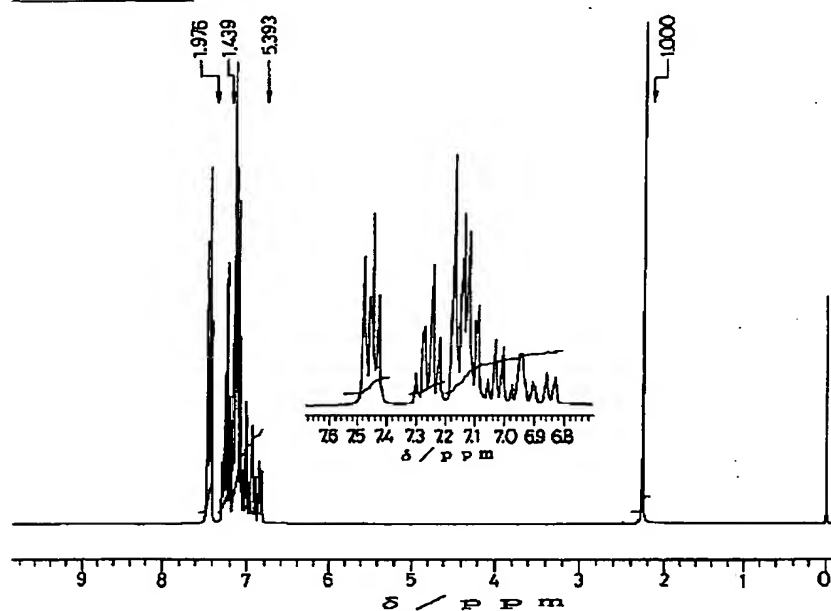
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48656

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8517-4H		
211/56		8517-4H		
217/92		7457-4H		
C 0 8 L 65/00	L N Y			

H 0 1 L 29/ 28

審査請求 未請求 請求項の数41 F D (全 91 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-43564

(22)出願日 平成7年(1995)2月8日

(31)優先権主張番号 特願平6-14379

(32)優先日 平6(1994)2月8日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平6-145293

(32)優先日 平6(1994)6月3日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 井上 鉄司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

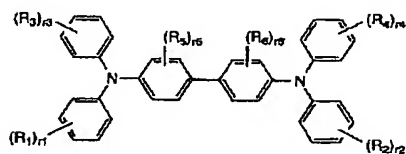
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機EL素子用化合物および有機EL素子

(57)【要約】

【構成】 下記化112で表されるテトラアリールジアミン誘導体を有機EL素子に用いる。

【化112】



〔R₁～R₄；少なくとも1個はアリール基であり、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r₁～r₄；0または1～5の整数であり、r₁+r₂+r₃+r₄は1以上の整数であり、少なくとも1個のアリール基がR₁～R₄として存在する。R₅、R₆；アルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r₅、r₆；0または1～4の整数である。〕

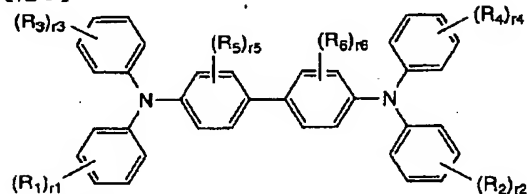
【効果】 本発明の化合物は、融点やガラス転移温度が

高く、その蒸着等により成膜される薄膜は、透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜質を示す。従って、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。また本発明の有機EL素子は、上記化合物を有機化合物層、特に好ましくは正孔注入輸送層に用いるため、ムラのない均一な面発光が可能であり、高輝度が長時間に渡って安定して得られ、耐久性・信頼性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化 1 で表されるテトラアリールジアミン誘導体である有機 E L 素子用化合物。

【化 1】

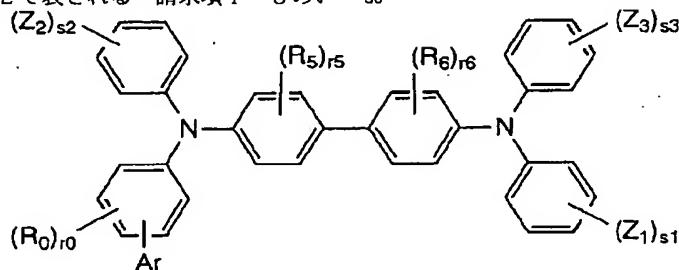


【化 1 において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの少なくとも 1 個はアリール基である。 r_1 、 r_2 、 r_3 および r_4 は、それぞれ 0 または 1～5 の整数であり、 r_1 、 r_2 、 r_3 および r_4 の和は 1 以上の整数であり、少なくとも 1 個のアリール基が $R_1 \sim R_4$ として存在する。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ 0 または 1～4 の整数である。】

【請求項 2】 前記 $R_1 \sim R_4$ のうちの 2～4 個がアリール基であり、これらのアリール基のうちの少なくとも 2 個が N の結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合している請求項 1 の有機 E L 素子用化合物。

【請求項 3】 前記 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも 1 個のアリール基がフェニル基である請求項 2 の有機 E L 素子用化合物。

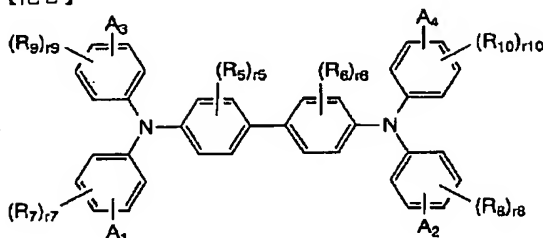
【請求項 4】 下記化 2 で表される 請求項 1～3 のい



【化 3 において、 A_r は N の結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表す。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。ただし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 のうちの少なくとも 1 個は N の結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表すが、 A_r 、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 が同時に N の結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するフェニル基となることはない。 s_1 、 s_2 および s_3 は、それぞれ 0 または 1～5 の整数であり、 s_1 、

いずれかの有機 E L 素子用化合物。

【化 2】



【化 2 において、 A_1 、 A_2 、 A_3 および A_4 は、それぞれ N の結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するフェニル基であり、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} はそれぞれ 0 または 1～4 の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ 0 または 1～4 の整数である。】

【請求項 5】 前記 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも 1 個のアリール基がナフチル基、アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基またはコロネニル基である請求項 2 の有機 E L 素子用化合物。

【請求項 6】 下記化 3 で表される請求項 1、2 または 5 の有機 E L 素子用化合物。

【化 3】

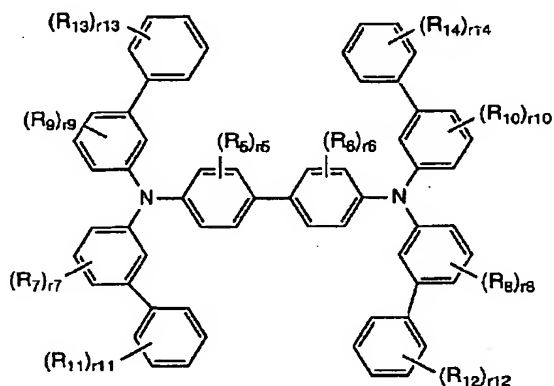
s_2 および s_3 の和は 1 以上の整数である。 R_0 は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。 r_0 は、それぞれ 0 または 1～4 の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ 0 または 1～4 の整数である。】

【請求項 7】 下記化 4 で表される請求項 1～4 のいずれかの有機 E L 素子用化合物。

【化 4】

3

4



【化4において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0または1~4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} は、それぞれ0または1~5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1~4の整数である。】

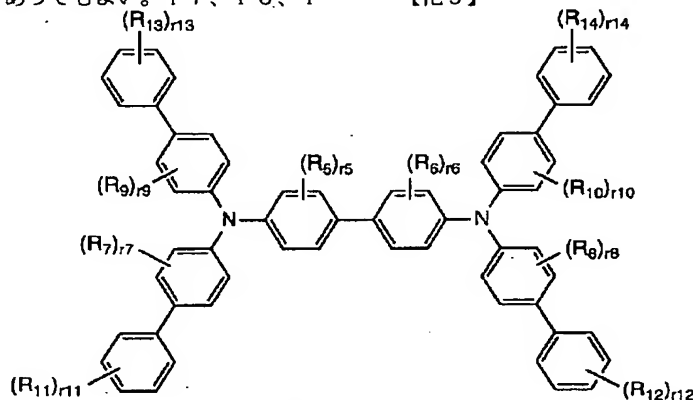
10

9 および r_{10} は、それぞれ0または1~4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} は、それぞれ0または1~5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1~4の整数である。】

【請求項8】 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ0である請求項7の有機EL素子用化合物。

【請求項9】 下記化5で表される請求項1~4のいずれかの有機EL素子用化合物。

【化5】



【化5において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0または1~4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0または1~5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1~4の整数である。】

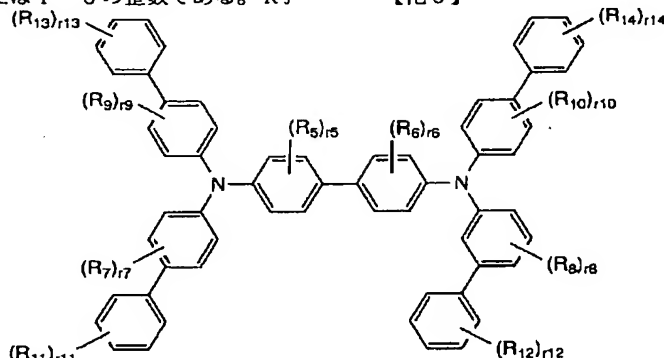
30

および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1~4の整数である。】

【請求項10】 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ0である請求項9の有機EL素子用化合物。

【請求項11】 下記化6で表される請求項1~4のいずれかの有機EL素子用化合物。

【化6】

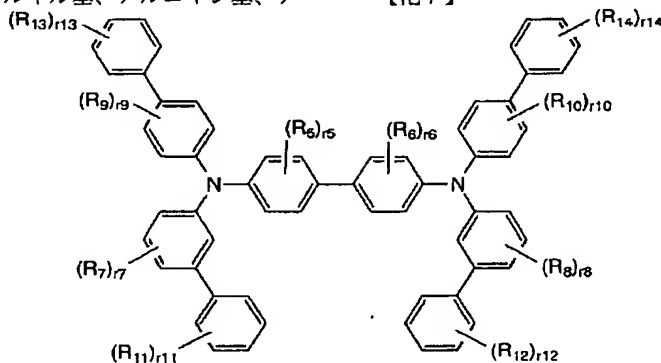


【化6において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれ

50

それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリール

オキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r7、r8、r9およびr10は、それぞれ0または1~4の整数である。R11、R12、R13およびR14は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r11、r12、r13およびr14はそれぞれ0または1~5の整数である。R5およびR6は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、ア



【化7において、R7、R8、R9およびR10は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r7、r8、r9およびr10は、それぞれ0または1~4の整数である。R11、R12、R13およびR14は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r11、r12、r13およびr14はそれぞれ0または1~5の整数である。R5

ミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5およびr6は、それぞれ0または1~4の整数である。】

【請求項12】 前記r5、r6、r7、r8、r9、r10、r11、r12、r13およびr14がそれぞれ0である請求項11の有機EL素子用化合物。

【請求項13】 下記化7で表される請求項1~4のいずれかの有機EL素子用化合物。

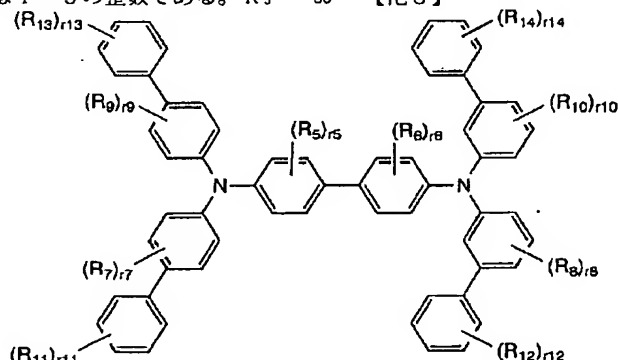
【化7】

およびR6は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5およびr6は、それぞれ0または1~4の整数である。】

【請求項14】 前記r5、r6、r7、r8、r9、r10、r11、r12、r13およびr14がそれぞれ0である請求項13の有機EL素子用化合物。

【請求項15】 下記化8で表される請求項1~4のいずれかの有機EL素子用化合物。

【化8】



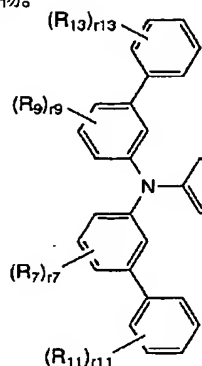
【化8において、R7、R8、R9およびR10は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r7、r8、r9およびr10は、それぞれ0または1~4の整数である。R11、R12、R13およびR14は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r11、r12、r13およ

びr14はそれぞれ0または1~5の整数である。R5およびR6は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5およびr6は、それぞれ0または1~4の整数である。】

【請求項16】 前記r5、r6、r7、r8、r9、r10、r11、r12、r13およびr14がそれぞれ0である請求項15の有機EL素子用化合物。

【請求項17】 下記化9で表される請求項1~4のい

いずれかの有機EL素子用化合物。

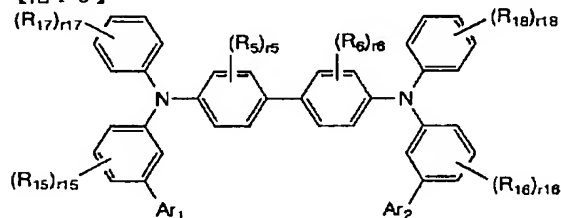


〔化9において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0または1～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0または1～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。〕

〔請求項18〕 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ0である請求項17の有機EL素子用化合物。

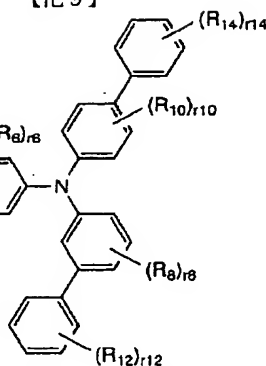
〔請求項19〕 下記化10で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

〔化10〕



〔化10において、 Ar_1 および Ar_2 は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_{15} および R_{16} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{15} および r_{16} は、それぞれ0または1～4の整数である。 R_{17} および R_{18} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{17} および r_{18} は、それぞれ0または1～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それ

〔化9〕

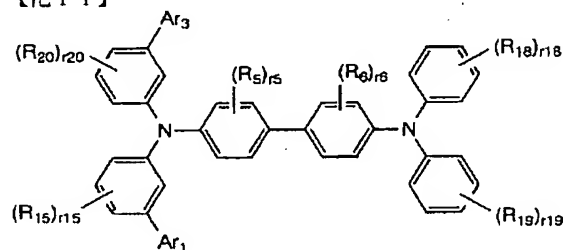


ぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。〕

〔請求項20〕 前記 r_5 、 r_6 、 r_{15} 、 r_{16} 、 r_{17} および r_{18} が、それぞれ0である請求項19の有機EL素子用化合物。

〔請求項21〕 下記化11で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

〔化11〕

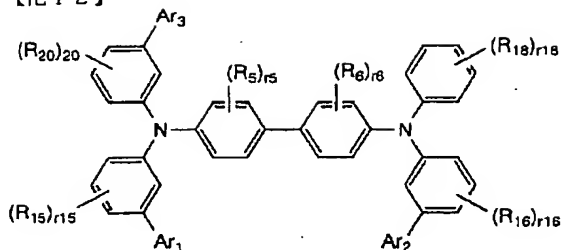


〔化11において、 Ar_1 および Ar_3 は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 R_{15} および R_{20} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{15} および r_{20} は、それぞれ0または1～4の整数である。 R_{15} および R_{20} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{18} および r_{19} は、それぞれ0または1～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。〕

〔請求項22〕 前記 r_5 、 r_6 、 r_{15} 、 r_{18} 、 r_{19} および r_{20} が、それぞれ0である請求項21の有機EL素子用化合物。

〔請求項23〕 下記化12で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

【化12】

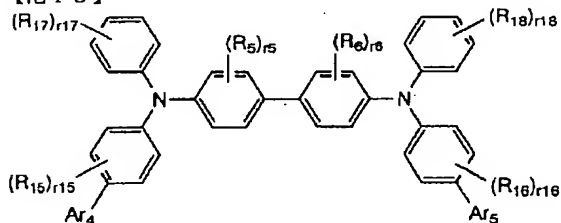


【化12において、Ar₁、Ar₂ および Ar₃ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅、R₁₆ および R₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅、r₁₆ および r₂₀ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₈ は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r₁₈ は、0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。】

【請求項24】 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₆、r₁₈ および r₂₀ が、それぞれ0である請求項23の有機EL素子用化合物。

【請求項25】 下記化13で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

【化13】



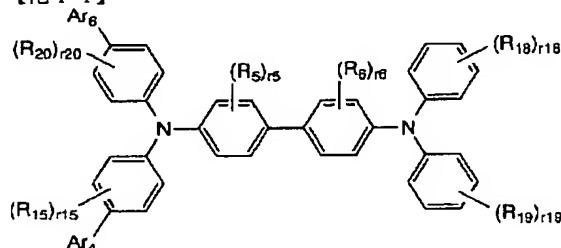
【化13において、Ar₄ および Ar₅ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅ および R₁₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅ および r₁₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₇ および R₁₈ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₇ および r₁₈ は、それぞれ0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整

数である。】

【請求項26】 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₆、r₁₇ および r₁₈ が、それぞれ0である請求項25の有機EL素子用化合物。

【請求項27】 下記化14で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

【化14】

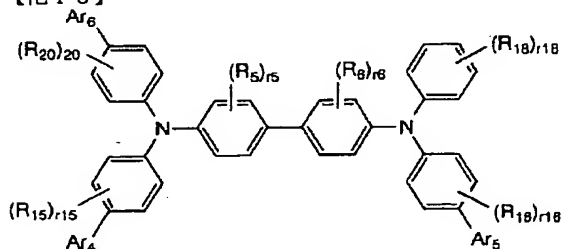


【化14において、Ar₄ および Ar₆ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅ および R₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅ および r₂₀ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₈ および R₁₉ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₈ および r₁₉ は、それぞれ0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。】

【請求項28】 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₈、r₁₉ および r₂₀ が、それぞれ0である請求項27の有機EL素子用化合物。

【請求項29】 下記化15で表される請求項1、2、5または6の有機EL素子用化合物。

【化15】



【化15において、Ar₄、Ar₅ および Ar₆ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅、R₁₆ および R₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅、r₁₆ および

r 20は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₈は、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r 18は、0または1～5の整数である。R₅およびR₆は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r 5およびr 6は、それぞれ0または1～4の整数である。]

【請求項30】 前記r 5、r 6、r 15、r 16、r 18およびr 20が、それぞれ0である請求項29の有機EL素子用化合物。

【請求項31】 請求項1～30のいずれかの有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層を少なくとも1層有する有機EL素子。

【請求項32】 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上と電子注入輸送機能を有する化合物の少なくとも1種以上の混合物とを含有する層を少なくとも1層有する請求項31の有機EL素子。

【請求項33】 前記電子輸送機能を有する化合物が、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである請求項32の有機EL素子。

【請求項34】 前記混合物を含有する層が発光層である請求項32または33の有機EL素子。

【請求項35】 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層の少なくとも1層に蛍光性物質をドープする請求項31～34のいずれかの有機EL素子。

【請求項36】 前記蛍光性物質がルブレンである請求項35の有機EL素子。

【請求項37】 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層が正孔注入輸送層であり、この正孔注入輸送層と発光層とを有する請求項31～36のいずれかの有機EL素子。

【請求項38】 前記正孔注入輸送層が組成の異なる2層以上で構成される請求項37の有機EL素子。

【請求項39】 前記正孔注入輸送層の少なくとも1層がポリチオフェンを含有する請求項38の有機EL素子。

【請求項40】 電子注入輸送層を有する請求項37～39のいずれかの有機EL素子。

【請求項41】 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層が正孔注入輸送機能を有する層であり、この層に接して発光機能を有する層または電子注入輸送機能を有する層が設けられており、前記正孔注入輸送機能を有する層と前記発光機能を有する層または電子注入輸送機能を有する層とのイオン化ポテンシャルI_pの差が0.25eV以上である請求項31、35または36の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、テトラアリールジアミン誘導体である有機EL素子用化合物および有機EL(電界発光)素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、光を照射することによって導電性や電荷生成等を生じる、すなわち光・電子機能を有する低分子量有機化合物は、それ自体では薄膜形成能をもたない場合が多く、薄膜を形成するためには、バインダー樹脂に分散させて、従って希釈した状態で、基板上に塗布し薄膜化することが必要であった。また、真空蒸着等の方法によりそれ自体で薄膜形成能を有する場合でも、薄膜安定性が不十分で、相転移などの物理的変化を起こしやすかった。

【0003】一方、特定のテトラアリールジアミン系化合物については、電子写真感光体の感光層を形成する材料として特開平2-277071号公報に開示されているが、有機EL素子用化合物としての用途は何ら示唆されていない。

【0004】また一方、有機EL素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を、陰極と陽極とで挟んだ構成を有し、前記薄膜に電子および正孔(ホール)を注入して再結合させることにより励起子(エキシトン)を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出(蛍光・燐光)を利用して発光させる素子である。

【0005】この有機EL素子の特徴は、10V以下の低電圧で100～100000cd/m²程度の高輝度の面発光が可能であり、また蛍光性物質の種類を選択することにより青色から赤色までの発光が可能なことである。

【0006】しかしながら、有機EL素子の問題点は、発光寿命が短く、耐久性、信頼性が低いことであり、この原因としては、

【0007】① 有機化合物の物理的な変化

(結晶粒界の出現や成長などは界面の不均一化を引き起こし、素子の電荷注入能の劣化、短絡、絶縁破壊の原因となる。特に分子量500以下の低分子化合物を用いると、結晶粒界の出現や成長が起こり、膜性が著しく低下する。また、ITO等の界面が荒れていても、顕著な結晶粒界の出現や成長が起こり、発光効率の低下や電流のリークを起こし、発光しなくなる。また、部分的非発光部位であるダークスポットの原因にもなる。)

【0008】② 陰極の酸化・剥離

(電子の注入を容易にするために陰極には、仕事関数の小さな金属としてMg、Li、Na、Alなどを用いているが、これらの金属は大気中の水分や酸素と反応したり、有機層との剥離が起こり、電荷注入ができなくなる。特にスピンコートなどのウェット方法で成膜した場合、成膜時の残留溶媒や分解物が電極の酸化反応を促進するため、電極の剥離が起こり、ダークスポットが発生しやすい。)

【0009】③ 発光効率が低く、発熱量が多いこと

(有機化合物中に電流を流すので、高い電界強度下に有機化合物を置かねばならず、発熱からは逃れられない。その熱のため、有機化合物の熔融、結晶化、熱分解などにより素子の劣化や破壊が起こる。)

【0010】④ 有機化合物層の光化学的変化・電気化学的変化

などが挙げられる。

【0011】これらの課題を解決する手段として、正孔(ホール)注入輸送帯が正孔注入性ポルフィリン化合物と正孔輸送性芳香族三級アミンから構成された有機EL素子が、特開昭63-295695号公報(対応米国特許第4720432号明細書)に開示されている。具体的には、上記特開昭63-295695号公報の実施例1、10および11において、インジウム・錫酸化物被覆ガラスの透明アノード、正孔注入用銅フタロシアニン(PC-10)(35nm、あるいは37.5nm)、ホール輸送用1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(ATA-1)(35nm、あるいは37.5nm)、発光用および電子注入輸送用アルミニウムトリオキシシン(CO-1)(60nm)、およびMg-Agカソード(200nm)で形成された有機EL素子が開示されている。そしてこの素子を一定電流密度で500時間駆動させた場合、5mA/cm²では、初期出力が0.08mW/cm²から0.05mW/cm²(低下率37.5%)に、また20mA/cm²では、0.45mW/cm²から0.066mW/cm²(低下率86.7%)に、また40mA/cm²では、1.15mW/cm²から<0.1mW/cm²(低下率>91.3%)に低下している。さらに他の正孔輸送性芳香族三級アミンとして実施例12および13で、N,N,N',N'-テトラ-*p*-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル(ATA-7)、およびN,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル(ATA-8)(37.5nm)が開示されているが、前者は同電流密度に対する初期出力が小さく、また出力低下も62.5%あり、後者は60%低下している。

【0012】さらに、トリアリールアミン(ATA-1)とテトラアリールアミン(ATA-7)の組み合わせが実施例14および15に開示されているが、これも同電流密度に対する初期出力が小さく、出力低下も大きい。これらの結果からわかるように、発光素子の寿命としてはまだまだ実用レベルには達しておらず、特に実用レベルに対応する高出力(高輝度)発光を得ようとして高電流密度で駆動した場合、初期動作付近での出力低下は急激である。

【0013】この急激な出力低下を改良する目的で、米国特許第5061569号明細書、あるいは特開平5-234681号公報に、特に選択された正孔輸送性芳香族三級アミンが開示されている。具体的には、少なくとも2つの第三アミン成分を含み、かつ第三アミンの窒素原子に結合した芳香族成分が少なくとも2つの縮合芳香

族環を含む化合物である。しかし、これらの特定の正孔輸送性芳香族三級アミンを用いても、長時間に渡って安定した発光を得ることは非常に難しく、実用レベルの発光素子の寿命としてはまだまだ不十分である。

【0014】これは、上記明細書、あるいは上記公報に具体的に開示されている正孔輸送性芳香族三級アミンが、その熱特性が低いために、素子のジュール熱に起因する発熱により、アモルファス状態における薄膜安定性が不十分になり、それを有機EL素子に用いた場合には、発光効率が低く、また発光寿命が短く、耐久性や信頼性が低下すると考えられる。

【0015】また透明電極は、表面抵抗の小さいこと(10~30Ω/□)以下が必要であるためITOガラスなどが用いられている。しかし走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)の観察によると、スパッタ成膜基板で20nm、EB蒸着基板で40nm程度の凹凸があり、さらにITOパターニング時のダメージによる表面荒れがあり、有機薄膜の結晶化が促進されやすい環境にある。

【0016】このことを改善するため、ITO表面に金属含有フタロシアニンや無金属フタロシアニンを設けたり(上記米国特許第4720432号明細書、あるいは上記特開昭63-295695号公報)、ポリアリレンビニレンをスピンコートするなどの方策が採られてきた。しかし、金属含有フタロシアニンや無金属フタロシアニンは微結晶であり必ずしも効果が現れず、ポリアリレンビニレンはコンバージョン時の酸でITOがダメージを受けたり、残留溶媒などにより電極の酸化が促進したり、スピンコートで成膜した不均一な膜であるため、素子の信頼性が向上はしなかった。

【0017】一方、最近、素子性能の向上を目的として、機能の異なる化合物を2種以上混合した混合層を設けたEL素子が種々提案されている。例えば、特開平2-250292号公報には、輝度および耐久性の向上を目的として、正孔輸送能および発光機能を有する有機化合物と電子輸送能を有する有機化合物との積層構造の薄膜あるいは混合体薄膜を発光層に用いる旨が、また特開平2-291696号公報には、正孔輸送機能を有する有機化合物と電子輸送能を有する蛍光有機化合物との混合体薄膜を発光層に用いる旨が提案されている。さらに、特開平3-114197号公報には、発光効率・発光輝度の向上を目的として、電荷注入層と発光層との間に電荷注入材料と有機蛍光体とを混合した混合層を設ける旨が提案されている。また、特開平3-190088号公報には、発光層への正孔(ホール)および電子の注入を容易にすることを目的として、正孔輸送層および/または電子輸送層と有機発光層との間に、対面する両層の構成材料を含む混合層を設けることが提案されている。さらに、特開平4-334894号公報には、複数の有機化合物層を構成する場合、異なる機能を有する化

化合物を共存させた層、例えば正孔輸送性発光材料を含む層と正孔輸送性発光材料と電子輸送性材料とが共存する層等を設け、発光輝度を高くし、種々の発光色相を呈することを可能にするとともに耐久性を向上させることが提案されている。また、特開平5-182762号公報には、発光層と電荷注入層の間に発光物質と電荷注入物質からなる混合層を形成し、駆動電圧を低下させる旨が提案されている。さらに、特開平3-289090号公報には、発光層を正孔伝導性の有機化合物と希土類金属の有機錯体が混合された薄膜よりなるものとし、発光スペクトル幅が狭く単色性に優れ、しかも変換効率の良化を図ることが提案されている。また、特開平4-178487号公報および特開平5-78655号公報には、有機発光体薄膜層の成分が有機電荷材料と有機発光材料の混合物からなる薄膜層を設け、濃度消光を防止して発光材料の選択幅を広げ、高輝度なフルカラー素子とする旨が提案されている。また、特開平4-357694号公報には、層間に各層を形成する各々の成分で濃度勾配を設けた傾斜構造層を形成し、駆動電圧の低下と耐久性の向上を図ることが提案されている。

【0018】さらに、有機化合物層にルブレンをを用いたものが提案されている。ルブレンを有機化合物層にドーブしたものとしては、有機化合物層としてヒドラジン誘導体の混合膜からなる正孔輸送層とトリス（8-キノリノラト）アルミニウムの発光層とを有する有機EL素子において、正孔輸送層にルブレンをドーブしたもの、あるいは正孔輸送層の有機界面側半分と発光層全体にルブレンをドーブしたものが提案されている。そして、正孔輸送層にドーブしたものでは、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムとルブレンの両方から発光が起こることが、また正孔輸送層の半分と発光層にドーブしたものでは、発光効率が向上すること、さらには保存時におけるダークスポットの増加を抑制できることが報告されている【金井、矢島、佐藤、第39回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28p-Q-8（1992）：佐藤、金井、有機エレクトロニクス材料研究会（JOEM）ワークショップ92予稿集、31（1992）】。また、トリフェニルジアミン誘導体（TPD）の正孔輸送層にルブレンをドーブしたものが提案されており、輝度半減期が向上することが報告されている【藤井、佐野、藤田、浜田、柴田、第54回応用物理学学術講演会講演予稿集、29p-ZC-7（1993）】。

【0019】また、特開平2-207488号公報には、p型の無機半導体薄膜層とルブレンを主体とする層からなる有機化合物薄膜層を設けたものが提案されており、十分な発光輝度と発光輝度の安定性が得られることが記載されている。

【0020】しかし、これらのいずれのEL素子においても、発光寿命の向上という点で満足できるものではない。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、第一に、高い融点やガラス転移温度を有して熱特性に優れ、アモルファス状態における薄膜安定性が長期間に渡って十分に得られ、従って、バインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができ、物理的変化や光化学的変化・電気化学的変化の少ない光・電子機能を有する特定のテトラアリールジアミン誘導体である有機EL素子用化合物を提供することである。

【0022】第二に、この有機EL素子用化合物を用いることにより、発光寿命が長く、耐久性・信頼性の高い高輝度な有機EL素子を実現することである。特に、素子の駆動時の電圧上昇や電流のリーク、部分的な非発光部の出現・成長、さらには初期の輝度低下を抑えた高信頼性の高輝度発光素子を実現することである。

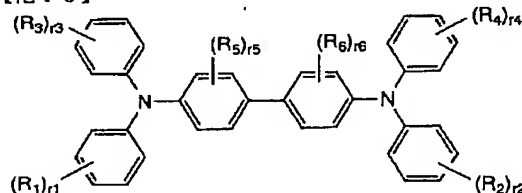
【0023】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（4）の本発明により達成される。

（1）下記化16で表されるテトラアリールジアミン誘導体である有機EL素子用化合物。

【0024】

【化16】



【0025】【化16】において、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの少なくとも1個はアリール基である。 r_1 、 r_2 、 r_3 および r_4 は、それぞれ0または1～5の整数であり、 r_1 、 r_2 、 r_3 および r_4 の和は1以上の整数であり、少なくとも1個のアリール基が $R_1 \sim R_4$ として存在する。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。】

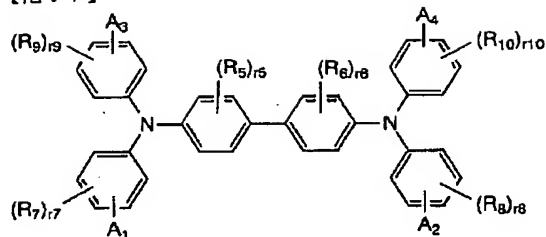
（2）前記 $R_1 \sim R_4$ のうちの2～4個がアリール基であり、これらのアリール基のうちの少なくとも2個がNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合している上記（1）の有機EL素子用化合物。

（3）前記 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1個のアリール基がフェニル基である上記（2）の有機EL素子用化合物。

（4）下記化17で表される上記（1）～（3）のいずれかの有機EL素子用化合物。

【0026】

【化17】



【0027】【化17において、A₁、A₂、A₃ および A₄ は、それぞれNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するフェニル基であり、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を

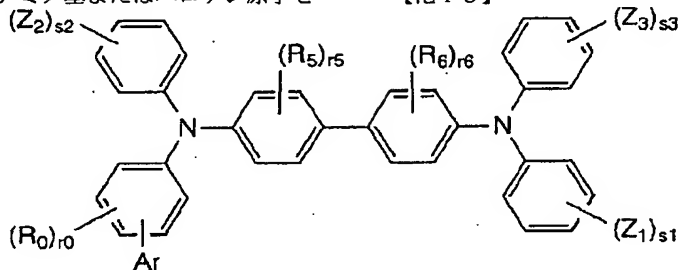
表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₇、r₈、r₉ および r₁₀ はそれぞれ0または1~4の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1~4の整数である。]

(5) 前記 R₁ ~ R₄ のうちの少なくとも1個のアリール基がナフチル基、アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基またはコロネニル基である上記(2)の有機EL素子用化合物。

(6) 下記化18で表される上記(1)、(2)または(5)の有機EL素子用化合物。

【0028】

【化18】

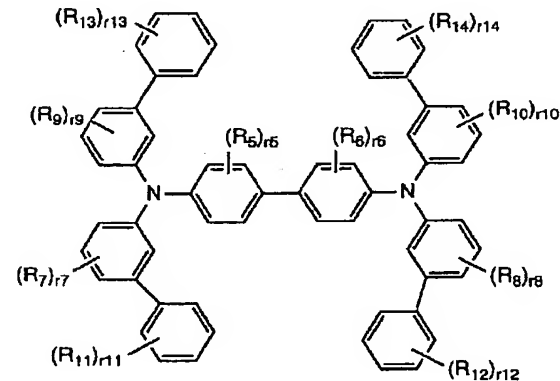


【0029】【化18において、A_rはNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表す。Z₁、Z₂ および Z₃ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。ただし、Z₁、Z₂ および Z₃ のうちの少なくとも1個はNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表すが、A_r、Z₁、Z₂ および Z₃ が同時にNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するフェニル基となることはない。s₁、s₂ および s₃ は、それぞれ0または1~5の整数であり、s₁、s₂ および s₃ の和は1以上の整数である。R₀ は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r₀ は、それぞれ0または1~4の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1~4の整数である。]

(7) 下記化19で表される上記(1)~(4)のいずれかの有機EL素子用化合物。

【0030】

【化19】



【0031】【化19において、R₇、R₈、R₉ および R₁₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₇、r₈、r₉ および r₁₀ は、それぞれ0または1~4の整数である。R₁₁、R₁₂、R₁₃ および R₁₄ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₁、r₁₂、r₁₃ および r₁₄ は、それぞれ0または1~5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1~4の整数である。]

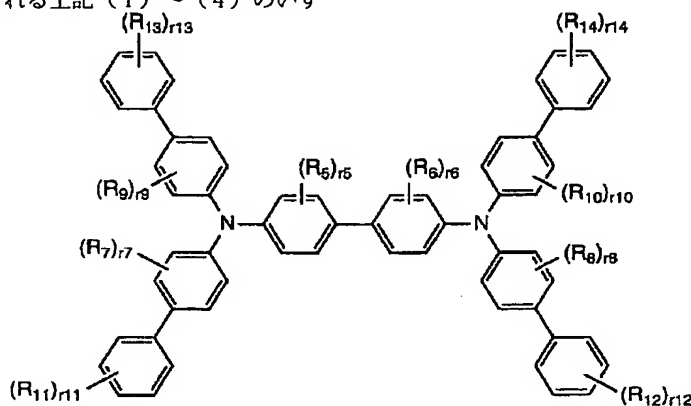
(8) 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ 0 である上記 (7) の有機 EL 素子用化合物。

(9) 下記化 20 で表される上記 (1) ~ (4) のい

れかの有機 EL 素子用化合物。

【0032】

【化 20】



【0033】【化 20 において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ 0 または 1 ~ 4 の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ 0 または 1 ~ 5 の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、ア

ルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ 0 または 1 ~ 4 の整数である。]

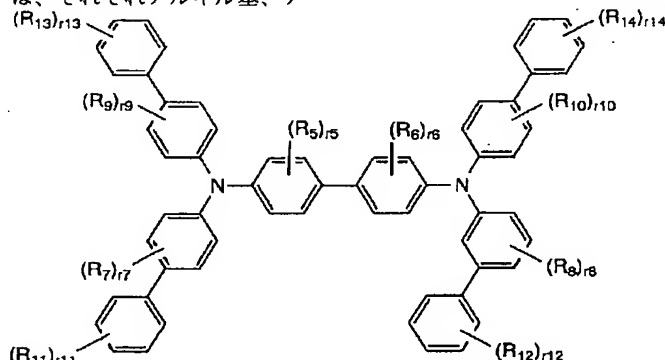
(10) 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ 0 である上記 (9) の有機 EL 素子用化合物。

(11) 下記化 21 で表される上記 (1) ~ (4) のい

れかの有機 EL 素子用化合物。

【0034】

【化 21】



【0035】【化 21 において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ 0 または 1 ~ 4 の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ 0 または 1 ~ 5 の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、ア

ルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ 0 または 1 ~ 4 の整数である。]

(12) 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ 0 である上記 (11) の有機 EL 素子用化合物。

(13) 下記化 22 で表される上記 (1) ~ (4) のい

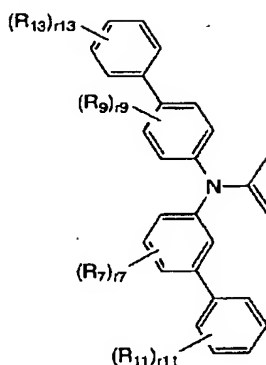
れかの有機 EL 素子用化合物。

【0036】

【化 22】

21

22



【0037】【化22において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0または1～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0または1～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、ア

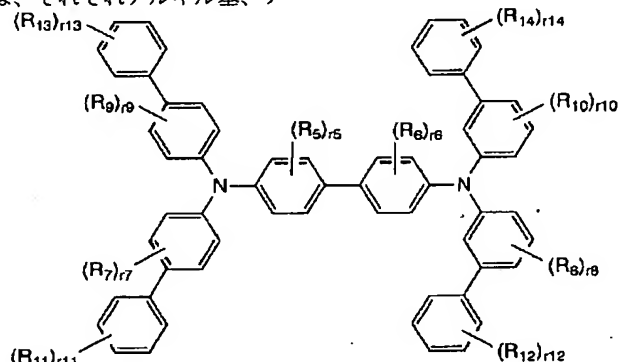
ルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。]

(14) 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ0である上記 (13) の有機EL素子用化合物。

(15) 下記化23で表される上記 (1)～(4) のいずれかの有機EL素子用化合物。

【0038】

【化23】



【0039】【化23において、 R_7 、 R_8 、 R_9 および R_{10} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_7 、 r_8 、 r_9 および r_{10} は、それぞれ0または1～4の整数である。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} はそれぞれ0または1～5の整数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、ア

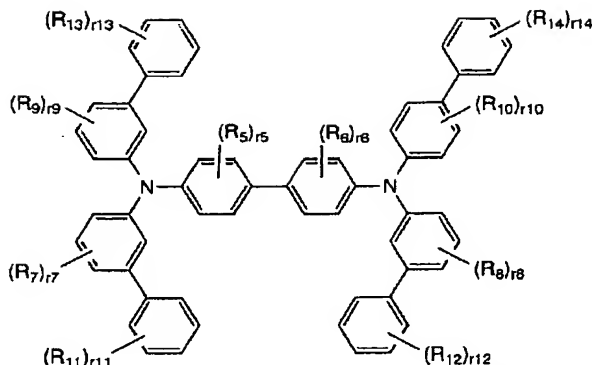
ルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。]

(16) 前記 r_5 、 r_6 、 r_7 、 r_8 、 r_9 、 r_{10} 、 r_{11} 、 r_{12} 、 r_{13} および r_{14} がそれぞれ0である上記 (15) の有機EL素子用化合物。

(17) 下記化24で表される上記 (1)～(4) のいずれかの有機EL素子用化合物。

【0040】

【化24】



【0041】〔化24において、R7、R8、R9 および R10 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

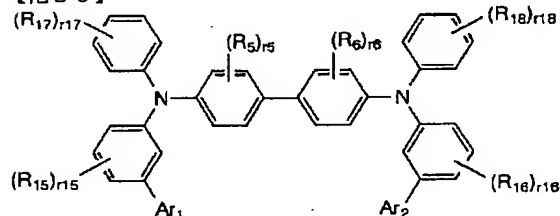
r7、r8、r9 および r10 は、それぞれ0または1～4の整数である。R11、R12、R13 および R14 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r11、r12、r13 および r14 はそれぞれ0または1～5の整数である。R5 および R6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5 および r6 は、それぞれ0または1～4の整数である。]

(18) 前記 r5、r6、r7、r8、r9、r10、r11、r12、r13 および r14 がそれぞれ0である上記(17)の有機EL素子用化合物。

(19) 下記化25で表される上記(1)、(2)、(5)または(6)の有機EL素子用化合物。

【0042】

〔化25〕



【0043】〔化25において、Ar1 および Ar2 は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R15 および R16 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r15 および r16 は、それぞれ0または1～4の整数である。R17 および R18 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r17 および r18 は、それぞれ0または1～5の整数である。R5 お

よび R6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5 および r6 は、それぞれ0または1～4の整数である。]

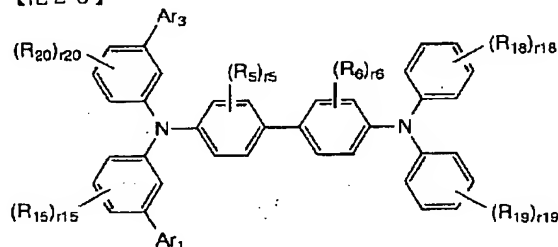
(20) 前記 r5、r6、r15、r16、r17 および r18 が、それぞれ0である上記(19)の有機EL素子用化合物。

(21) 下記化26で表される上記(1)、(2)、

(5) または (6) の有機EL素子用化合物。

【0044】

〔化26〕



【0045】〔化26において、Ar1 および Ar3 は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R15 および R20 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r15 および r20 は、それぞれ0または1～4の整数である。R15 および R20 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r18 および r19 は、それぞれ0または1～5の整数である。R5 および R6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5 および r6 は、それぞれ0または1～4の整数である。]

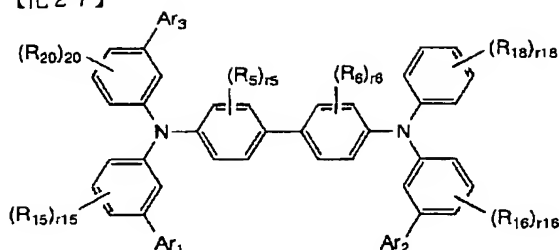
(22) 前記 r5、r6、r15、r18、r19 および r20 が、それぞれ0である上記(21)の有機EL素子用化合物。

(23) 下記化27で表される上記(1)、(2)、

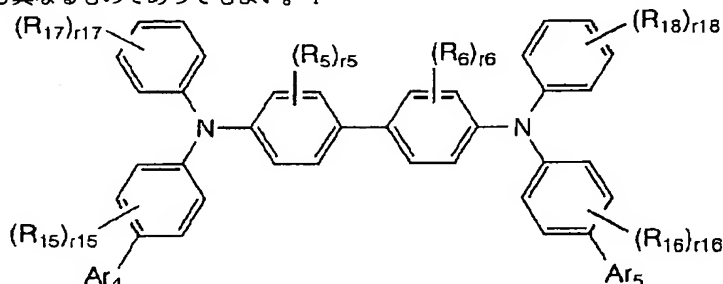
(5) または (6) の有機EL素子用化合物。

【0046】

【化27】



【0047】【化27において、Ar₁、Ar₂ および Ar₃ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅、R₁₆ および R₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r



【0049】【化28において、Ar₄ および Ar₅ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅ および R₁₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅ および r₁₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₇ および R₁₈ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₇ および r₁₈ は、それぞれ0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。]

(26) 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₆、r₁₇ および r₁₈ が、それぞれ0である上記 (25) の有機EL素子用化合物。

(27) 下記化29で表される上記 (1)、(2)、

(5) または (6) の有機EL素子用化合物。

【0050】

【化29】

15、r₁₆ および r₂₀ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₈ は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r₁₈ は、0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。]

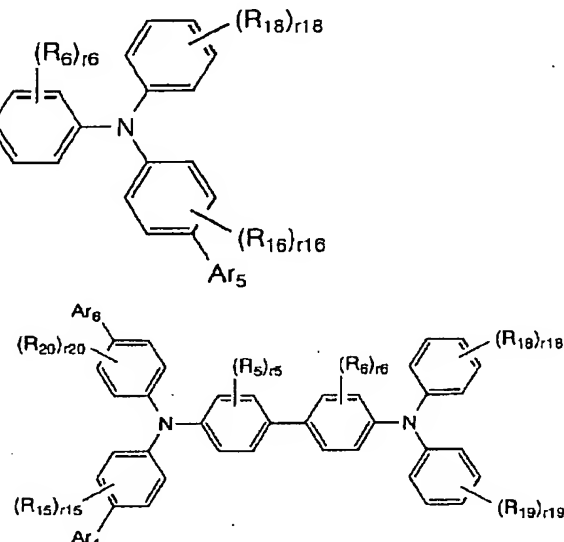
(24) 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₆、r₁₈ および r₂₀ が、それぞれ0である上記 (23) の有機EL素子用化合物。

(25) 下記化28で表される上記 (1)、(2)、

(5) または (6) の有機EL素子用化合物。

【0048】

【化28】



【0051】【化29において、Ar₄ および Ar₆ は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R₁₅ および R₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₅ および r₂₀ は、それぞれ0または1～4の整数である。R₁₈ および R₁₉ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₁₈ および r₁₉ は、それぞれ0または1～5の整数である。R₅ および R₆ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r₅ および r₆ は、それぞれ0または1～4の整数である。]

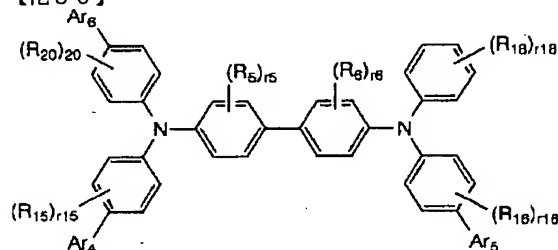
(28) 前記 r₅、r₆、r₁₅、r₁₈、r₁₉ および r₂₀ が、それぞれ0である上記 (27) の有機EL素子用化合物。

子用化合物。

(29) 下記化30で表される上記(1)、(2)、
(5) または (6) の有機EL素子用化合物。

【0052】

【化30】



【0053】【化30において、Ar4、Ar5 および Ar6 は、それぞれアリール基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。R15、R16 および R20 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r15、r16 および r20 は、それぞれ0または1~4の整数である。R18 は、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表す。r18 は、0または1~5の整数である。R5 および R6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。r5 および r6 は、それぞれ0または1~4の整数である。】

(30) 前記r5、r6、r15、r16、r18 および r20 が、それぞれ0である上記(29)の有機EL素子用化合物。

(31) 上記(1)~(30)のいずれかの有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層を少なくとも1層有する有機EL素子。

(32) 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上と電子注入輸送機能を有する化合物の少なくとも1種以上の混合物とを含有する層を少なくとも1層有する上記(31)の有機EL素子。

(33) 前記電子輸送機能を有する化合物が、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムである上記(32)の有機EL素子。

(34) 前記混合物を含有する層が発光層である上記(32)または(33)の有機EL素子。

(35) 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層の少なくとも1層に蛍光性物質をドープする上記(31)~(34)のいずれかの有機EL素子。

(36) 前記蛍光性物質がルブレンである上記(35)の有機EL素子。

(37) 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層が正孔注入輸送層であり、この正孔注入輸送層と発光層とを有する上記(31)~(36)のいずれ

かの有機EL素子。

(38) 前記正孔注入輸送層が組成の異なる2層以上で構成される上記(37)の有機EL素子。

(39) 前記正孔注入輸送層の少なくとも1層がポリチオフェンを含有する上記(38)の有機EL素子。

(40) 電子注入輸送層を有する上記(37)~(39)のいずれかの有機EL素子。

(41) 前記有機EL素子用化合物の少なくとも1種以上を含有する層が正孔注入輸送機能を有する層であり、この層に接して発光機能を有する層または電子注入輸送機能を有する層が設けられており、前記正孔注入輸送機能を有する層と前記発光機能を有する層または電子注入輸送機能を有する層とのイオン化ポテンシャルIpの差が0.25eV以上である上記(31)、(35)または(36)の有機EL素子。

【0054】

【作用】本発明の有機EL素子用化合物である化16で表されるテトラアリールジアン誘導体は、融点やガラス転移温度が高く、その蒸着等により成膜される薄膜は、透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、長期間に渡って平滑で良好な膜質を示す。

【0055】従ってバインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0056】この効果は、以下のことに起因していると考えられる。

【0057】① 分子量を増して高融点にしたこと。

② 立体障害のあるフェニル基のようなバルキーな置換基を導入して分子間の重なりを最適化していること。

③ 分子の取り得るコンフォーメーション数が多く、分子の再配列が妨げられていること。

【0058】また、分子中にN-フェニル基等の正孔注入輸送単位を多く含み、R1~R4にフェニル基を導入してビフェニル基にすることでπ共役系が広がり、キャリア移動に有利になり、正孔注入輸送能にも非常に優れる。

【0059】従って、本発明の有機EL素子は、化16で表されるテトラアリールジアン誘導体を有機EL素子用化合物として有機化合物層に、特に好ましくは、正孔注入輸送層に用いるため、ムラのない均一な面発光が可能であり、高輝度が長時間に渡って安定して得られる。波長によっても異なるが100~100000cd/m²程度、あるいはそれ以上の高輝度が安定して得られる。なお、本発明の有機EL素子の発光極大波長は、350~700nm程度である。

【0060】また、耐熱性・耐久性が高く、素子電流密度が1A/cm²程度以上でも安定した駆動が可能である。

【0061】さらには、本発明の有機EL素子用化合物を有機化合物層に用いることによりエネルギーレベルが最適になり、界面においてキャリアが効果的にブロッキングされるため、安定したキャリアの再結合および発光

が起こる。特に本発明の有機EL素子用化合物を正孔注入輸送層に用いることにより、この正孔注入輸送層と接する発光機能を有する層（発光層が電子注入輸送層を兼ねる発光・電子注入輸送層を含む。）、あるいは正孔注入輸送層が発光層を兼ねる正孔注入輸送機能を有する層であるときにこの層と接する電子注入輸送層とのイオン化ポテンシャル I_p の差が最適化されて、界面におけるキャリアブロッキング効果が高まり、極性的に劣勢あるいは不安定なキャリアの注入はより起こりにくくなるので、各層の有機化合物がダメージを受けにくくなり、キャリア再結合領域や発光領域で、キャリアや励起子の失活ポイントを生じにくくなる。その結果、安定した発光が得られ、寿命が大幅に向上する。

【0062】また、本発明の有機EL素子用化合物と電子注入輸送機能を有する化合物とを混合した有機化合物層を特に発光層として設けることにより、混合層にはキャリアのホッピング伝導パスができることになるので、混合層に注入された各キャリアは極性的により優勢な物質中を移動する。すなわち正孔は正孔注入輸送性物質中を、また電子は電子注入輸送性物質中を移動することになり、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため有機化合物がダメージを受けにくくなり、EL素子の寿命が大幅に向上する。

【0063】また、本発明の有機EL素子用化合物を含有する有機化合物層に蛍光性物質をドーブする構成では、本発明の有機EL素子用化合物を正孔注入輸送層に用いることにより、この正孔注入輸送層と接する発光機能を有する層（発光層が電子注入輸送層を兼ねる発光・電子注入輸送層を含む。）あるいは正孔注入輸送層が発光層を兼ねる正孔注入輸送機能を有する層であるときにこの層と接する電子注入輸送層とのイオン化ポテンシャル I_p の差が最適化されて、界面におけるキャリアブロッキング効果が高まり、極性的に劣勢あるいは不安定なキャリアの注入は起こりにくくなるので、各層の有機化合物がダメージを受けにくくなり、キャリア再結合領域や発光領域で、キャリアや励起子の失活ポイントを生じにくくなる。また、特に蛍光性物質としてルブレンをドーブする場合、ルブレンはバイポーラーな輸送性を有しており、ルブレンでもキャリア再結合が起こるので、その分さらに有機化合物が受けるダメージは少なくなる。また、さらにルブレンがキャリア再結合領域近傍に存在するため、励起子からルブレンへのエネルギー移動が起こり、非放射的失活が少なくなり、その結果、安定した発光が得られ、寿命が大幅に向上する。

【0064】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0065】本発明の有機EL素子用化合物（「本発明の化合物」ともいう。）は、化16で表されるテトラアリールジアミン誘導体（「化16の化合物」ともい

う。）である。

【0066】化16について説明すると、化16において、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれアリール基、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1個はアリール基である。 $r_1 \sim r_4$ は、それぞれ0または1～5の整数であり、 $r_1 \sim r_4$ は同時に0になることはない。従って、 $r_1 + r_2 + r_3 + r_4$ は1以上の整数であり、少なくとも1つのアリール基が存在する条件を満たす数である。 R_5 および R_6 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。 r_5 および r_6 は、それぞれ0または1～4の整数である。

【0067】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアリール基としては、単環もしくは多環のものであってよく、縮合環や環集合も含まれる。総炭素数は6～20のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0068】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアリール基の具体例としては、フェニル基、（*o*-, *m*-, *p*-）トリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、フェニルアントリル基、トリルアントリル基等が挙げられ、特にフェニル基が好ましく、アリール基、特にフェニル基の結合位置は3位（Nの結合位置に対してメタ位）または4位（Nの結合位置に対してパラ位）であることが好ましい。

【0069】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有するものであってもよく、炭素数1～10のものが好ましく、置換基を有していてもよい。この場合の置換基としてはアリール基と同様のものが挙げられる。

【0070】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、（*n*-, *i*-）プロピル基、（*n*-, *i*-, *s*-, *t*-）ブチル基等が挙げられる。

【0071】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルコキシ基としては、アルキル部分の炭素数1～6のものが好ましく、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基はさらに置換されていてもよい。

【0072】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-（*t*-ブチル）フェノキシ基等が挙げられる。

【0073】 $R_1 \sim R_4$ で表されるアミノ基としては、無置換でも置換基を有するものであってもよいが、置換基を有するものが好ましく、具体的にはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジビフェニルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-トリルアミノ基、*N*-フェニル-*N*-ナフチルアミノ

基、N-フェニル-N-ビフェニルアミノ基、N-フェニル-N-アントリルアミノ基、N-フェニル-N-ピレニルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ジアントリルアミノ基、ジピレニルアミノ基等が挙げられる。

【0074】 $R_1 \sim R_4$ で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0075】 $R_1 \sim R_4$ のうちの少なくとも1個はアリール基であるが、特に $R_1 \sim R_4$ として1分子中にアリール基が2~4個存在することが好ましく、 $r_1 \sim r_4$ のなかの2~4個が1以上の整数であることが好ましい。特に、アリール基は分子中に総計で2~4個存在し、より好ましくは $r_1 \sim r_4$ のなかの2~4個が1であり、さらには $r_1 \sim r_4$ が1であり、含まれる $R_1 \sim R_4$ のすべてがアリール基であることが好ましい。すなわち、分子中の $R_1 \sim R_4$ が置換していてもよい4個のベンゼン環には総計で2~4個のアリール基が存在し、2~4個のアリール基の結合するベンゼン環は4個のベンゼン環のなかで同一でも異なるものであってもよいが、特に2~4個のアリール基がそれぞれ異なるベンゼン環に結合することが好ましい。そして、さらに少なくとも2個がNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合していることがより好ましい。また、この際アリール基としては少なくとも1個がフェニル基であることが好ましく、すなわちアリール基とベンゼン環が一緒になってN原子に対し4-または3-ビフェニル基を形成することが好ましい。特に2~4個が4-または3-ビフェニル基であることが好ましい。4-または3-ビフェニル基は一方のみでも両者が混在していてもよい。また、フェニル基以外のアリール基としては、特に

(1-, 2-) ナフチル基、(1-, 2-, 9-) アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基などが好ましく、フェニル基以外のアリール基も特にNの結合位置に対しパラ位またはメタ位に結合することが好ましい。これらのアリール基もフェニル基と混在していてもよい。

【0076】化16において、 R_5 、 R_6 で表されるアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子としては $R_1 \sim R_4$ のところで挙げたものと同様のものが挙げられる。

【0077】 r_5 、 r_6 は、ともに0であることが好ましく、2つのアリールアミノ基を連結するビフェニレン基は無置換のものが好ましい。

【0078】なお、 $r_1 \sim r_4$ が2以上の整数のとき、各 $R_1 \sim R_4$ 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。また、 r_5 、 r_6 が2以上の整数のとき、 R_5 同士、 R_6 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0079】化16の化合物のなかでも、化17または化18で表される化合物が好ましい。まず化17について説明すると、化17において、 $A_1 \sim A_4$ は、それぞれNの結合位置に対してパラ位(4位)またはメタ位

(3位)に結合するフェニル基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらのフェニル基はさらに置換基を有していてもよく、この場合の置換基としては $R_1 \sim R_4$ で表されるアリール基のところで挙げた置換基と同様のものを挙げることができる。 $R_7 \sim R_{10}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては化16の $R_1 \sim R_4$ のところで挙げたものと同様のものを挙げるができる。

【0080】 $r_7 \sim r_{10}$ はそれぞれ0または1~4の整数であり、 $r_7 \sim r_{10}$ は0であることが好ましい。

【0081】また、化17において、 R_5 、 R_6 、 r_5 および r_6 は化16のものと同義であり、 $r_5 = r_6 = 0$ であることが好ましい。

【0082】なお、化17において、 $r_7 \sim r_{10}$ が各々2以上の整数であるとき、各 $R_7 \sim R_{10}$ 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0083】次に、化18について説明すると、化18において、 A_r はNの結合位置のパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表す。アリール基としては、化16の $R_1 \sim R_4$ で表されるアリール基のところで例示したものと同様のものを挙げることができ、特にフェニル基が好ましい。この場合、アリール基はさらに置換されていてもよく、このような置換基としては $R_1 \sim R_4$ のところで例示したものを挙げるができる。置換基としてはアミノ基が好ましい。ただし、アミノ基は、場合によっては環化して複素環基となってもよい。具体的には $R_1 \sim R_4$ で表されるアミノ基のなかから選択することができる。 Z_1 、 Z_2 および Z_3 は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては化16の $R_1 \sim R_4$ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。ただし、 Z_1 、 Z_2 および Z_3 のうちの少なくとも1個はNの結合位置のパラ位またはメタ位に結合するアリール基を表すが、 A_r 、 $Z_1 \sim Z_3$ のすべてが同時にNの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するフェニル基となることはなく、4個のベンゼン環の2~3個がパラ位またはメタ位にそれぞれ1個のアリール基を有することが好ましい。従って、 $Z_1 \sim Z_2$ のうちの1個または2個がこのようなアリール基であることが好ましい。アリール基としては、(1-, 2-) ナフチル基、(1-, 2-, 9-) アントリル基、ピレニル基、ペリレニル基、コロネニル基等も好ましいが、フェニル基が最も好ましい。

【0084】また、 $Z_1 \sim Z_3$ で表される上記アリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては $R_1 \sim R_4$ のところで例示したものを挙げることができる。特に、置換基としてはアミノ基が好ましい。具体的には、

R₁ ~ R₄ で表されるアミノ基から選択することができる。s₁ ~ s₃ は、それぞれ0または1~5の整数であるが、これらは同時に0になることはなく、その和は1以上の整数である。s₁ ~ s₃ は、それぞれ0または1であることが好ましく、さらにはs₁ ~ s₃ の1個または2個が1であり、残りが0であるような組合せが好ましく、この場合s₁ ~ s₃ が1であるときに含まれるZ₁ ~ Z₃ は、Nの結合位置に対してパラ位またはメタ位に結合するアリール基、特にフェニル基であることが好ましい。

【0085】なお、化18において、s₁ ~ s₃ が2以上の整数のとき、各Z₁ ~ Z₃ 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。また、化18のR₀ およびr₀ は化17のR₇ およびr₇ と各々同義であり、化18のR₅、R₆、r₅ およびr₆ は化17のものと各々同義であり、好ましいものも同様である。

【0086】化17の化合物のなかでも、化19~化24で表される化合物が好ましい。化19~化24の各々において、R₁₁ ~ R₁₄ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としてはR₁ ~ R₄ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0087】r₁₁ ~ r₁₄ はそれぞれ0または1~5の整数であり、r₁₁ ~ r₁₄ は、化19~化24のいずれにおいても0であることが好ましい。

【0088】なお、r₁₁ ~ r₁₄ が各々2以上の整数であるとき、各R₁₁ ~ R₁₄ 同士は同一でも異なるものであってもよい。

【0089】化19~化24の各々において、R₅ ~ R₁₀ およびr₅ ~ r₁₀ は、それぞれ化17のものと同義であり、好ましいものも同様である。

【0090】一方、化18の化合物のなかでも化25~化30で表される化合物が好ましい。化25~化30の各々に示されるA_{r1} ~ A_{r6} はそれぞれアリール基を表し、化25のA_{r1} とA_{r2}、化26のA_{r1} とA_{r3}、化27のA_{r1} とA_{r2}とA_{r3}、化28のA_{r4} とA_{r5}、化29のA_{r4} とA_{r6}、化30のA_{r4} とA_{r5}とA_{r6} とは、それぞれ同一でも異なるものであってもよい。アリール基の具体例としては化16のR₁ ~ R₄ のところのものと同様のものを挙げることができる、フェニル基が特に好ましい。

【0091】化25~化30のR₁₅、化25、化27、化28、化30のR₁₆、化26、化27、化29、化30のR₂₀ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、化25、化28のR₁₅とR₁₆、化26、化29のR₁₅とR₂₀、化27、化30のR₁₅とR₁₆とR₂₀ とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては化16のR₁ ~ R₄ のところで挙げた

ものと同様のものを挙げることができる。

【0092】化25~化30のr₁₅、化25、化27、化28、化30のr₁₆、化26、化27、化29、化30のr₂₀ は、0または1~4の整数であるが、r₁₅、r₁₆、r₂₀ は0であることが好ましい。

【0093】化25、化28のR₁₇、化25~化30のR₁₈、化26、化29のR₁₉ は、それぞれアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはハロゲン原子を表し、化25、化28のR₁₇とR₁₈、化26、化29のR₁₈とR₁₉ とはそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。これらの具体例としては化16のR₁ ~ R₄ のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。

【0094】化25、化28のr₁₇、化25~化30のr₁₈、化26、化29のr₁₉ は、0または1~5の整数であるが、r₁₇、r₁₈、r₁₉ は0であることが好ましい。

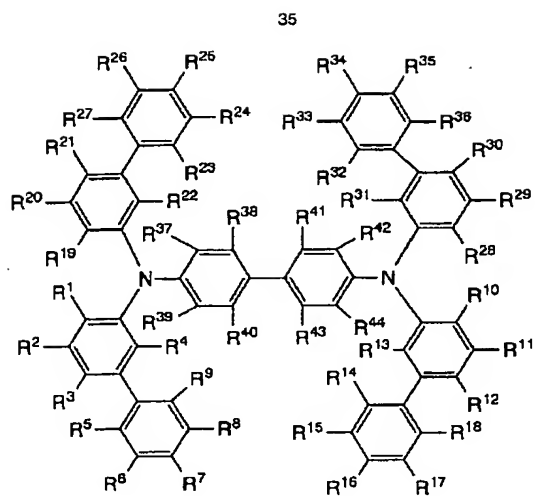
【0095】なお、化25~化30において、r₁₅、r₁₆、r₂₀ が2以上の整数であるとき、R₁₅ 同士、R₁₆ 同士、R₂₀ 同士は各々同一でも異なるものであってもよく、r₁₇、r₁₈、r₁₉ が2以上の整数であるとき、R₁₇ 同士、R₁₈ 同士、R₁₉ 同士は各々同一でも異なるものであってもよい。

【0096】化25~化30の各々において、R₅、R₆、r₅ およびr₆ は化16のものと同義であり、r₅ = r₆ = 0であることが好ましい。

【0097】以下に、化16の化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、化31、化37、化42、化47、化53、化58、化64、化70、化78、化84、化90、化95は一般式であり、化32~36、化38~41、化43~46、化48~52、化54~57、化59~63、化65~69、化71~77、化79~83、化85~89、化91~94、化96~100にR¹ 等の組合せで具体例を示している。この表示において、A_{r1} ~ A_{r6} を除いて、すべてHのときはHで示しており、置換基が存在するときは置換基のみを示すものとし、他のものはHであることを意味している。

【0098】

【化31】



[0100]

(20)

特開平8-48656

37

38

化合物	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{30} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
No.									
I-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
I-2	H	$R^6=CH_3$	H	$R^{17}=CH_3$	H	$R^{20}=CH_3$	H	$R^{35}=CH_3$	H
I-3	H	$R^7=CH_3$	H	$R^{18}=CH_3$	H	$R^{21}=CH_3$	H	$R^{34}=CH_3$	H
I-4	H	$R^7=t-C_4H_9$	H	$R^{16}=t-C_4H_9$	H	$R^{26}=t-C_4H_9$	H	$R^{34}=t-C_4H_9$	H
I-5	H	$R^7=OCH_3$	H	$R^{16}=OCH_3$	H	$R^{26}=OCH_3$	H	$R^{34}=OCH_3$	H
I-6	H	$R^7=Ph$	H	$R^{16}=Ph$	H	$R^{26}=Ph$	H	$R^{34}=Ph$	H
I-7	H	$R^7=\text{OCH}_3$	H	$R^{16}=\text{OCH}_3$	H	$R^{26}=\text{OCH}_3$	H	$R^{34}=\text{OCH}_3$	H
I-8	H	$R^7=OPh$	H	$R^{16}=OPh$	H	$R^{26}=OPh$	H	$R^{34}=OPh$	H
I-9	H	$R^7=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{16}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{26}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{34}=N(C_2H_5)_2$	H
I-10	H	$R^7=N(Ph)_2$	H	$R^{16}=N(Ph)_2$	H	$R^{26}=N(Ph)_2$	H	$R^{34}=N(Ph)_2$	H
I-11	H	$R^7=Cl$	H	$R^{16}=Cl$	H	$R^{26}=Cl$	H	$R^{34}=Cl$	H
I-12	$R^2=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	$R^{20}=CH_3$	H	$R^{29}=CH_3$	H	H

[化33]

6

50

39

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
I-13	$R^2=OCH_3$	H	$R^{11}=OCH_3$	H	$R^{20}=OCH_3$	H	$R^{29}=OCH_3$	H	H
I-14	$R^2=Ph$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{20}=Ph$	H	$R^{29}=Ph$	H	H
I-15	$R^2=OPh$	H	$R^{11}=OPh$	H	$R^{20}=OPh$	H	$R^{29}=OPh$	H	H
I-16	$R^2=N(C_6H_5)_2$	H	$R^{11}=N(C_6H_5)_2$	H	$R^{20}=N(C_6H_5)_2$	H	$R^{29}=N(C_6H_5)_2$	H	H
I-17	$R^2=Cl$	H	$R^{11}=Cl$	H	$R^{20}=Cl$	H	$R^{29}=Cl$	H	H
I-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{37}=R^{42}=CH_3$
I-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{43}=OCH_3$
I-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{43}=N(CH_3)_2$
I-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{39}=R^{44}=Cl$
I-22	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{40}=R^{45}=CH_3$
I-23	$R^2=Ph$	$R^7=Ph$	$R^{11}=Ph$	$R^{16}=Ph$	$R^{20}=Ph$	$R^{25}=Ph$	$R^{30}=Ph$	$R^{34}=Ph$	H
I-24	$R^2=N(Ph)_2$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{20}=Ph$	H	$R^{29}=Ph$	H	H
I-25	H	$R^6=CH_3$	H	$R^{16}=CH_3$	H	$R^{26}=CH_3$	H	$R^{34}=CH_3$	H
I-26	H	$R^6=R^0=CH_3$	H	H	H	$R^{26}=R^{30}=CH_3$	H	H	H
I-27	H	$R^6=R^0=CH_3$	H	H	H	H	H	$R^{34}=R^{39}=CH_3$	H


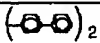

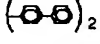

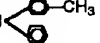

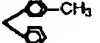



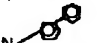

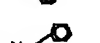

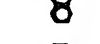
40

【化34】

【0101】


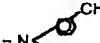



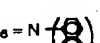


[0102]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^9 \sim R^{12}$	$R^{13} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{20}$	$R^{21} \sim R^{24}$	$R^{25} \sim R^{28}$	$R^{29} \sim R^{32}$	$R^{33} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{40}$
I-28	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H	H
I-29	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H	H
I-30	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H	H
I-31	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H	H
I-32	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	H	H	H	H	H
I-33	H	$R^5 = Ph$	H	$R^9 = Ph$	H	$R^{13} = Ph$	$R^{17} = Ph$	$R^{21} = Ph$	$R^{25} = Ph$	H
I-34	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	$R^{13} = N(Ph)_2$	$R^{17} = N(Ph)_2$	$R^{21} = N(Ph)_2$	$R^{25} = N(Ph)_2$	H
I-35	H	$R^5 = N(Ph)_2$	H	$R^9 = N(Ph)_2$	H	$R^{13} = N(Ph)_2$	$R^{17} = N(Ph)_2$	$R^{21} = N(Ph)_2$	$R^{25} = N(Ph)_2$	H

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
I-36	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-37	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-38	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-39	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-40	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-41	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-42	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-43	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H

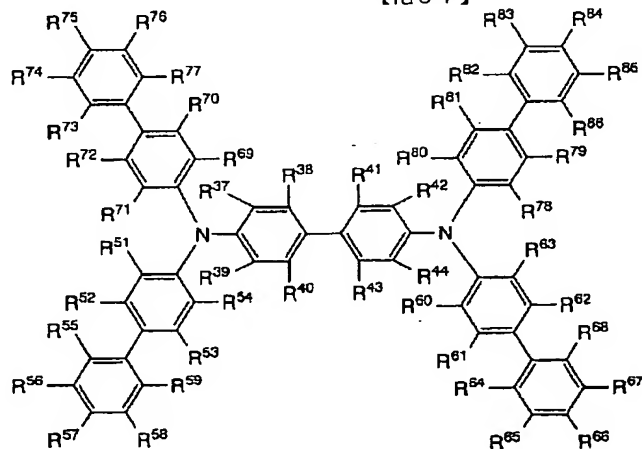
【0103】

【化36】

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ¹⁹ -R ²²	R ²³ -R ²⁷	R ²⁸ -R ³¹	R ³² -R ³⁶	R ³⁷ -R ⁴⁴
I-44	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-45	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-46	H	R ⁷ = N  ₂	H	R ¹⁶ = N  ₂	H	H	H	H	H
I-47	H	R ⁸ = N  ₂	H	R ¹⁷ = N  ₂	H	H	H	H	H

【0104】

【化37】



【0105】

50 【化38】

[0106]

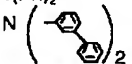
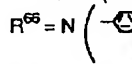
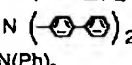
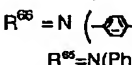
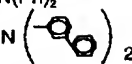
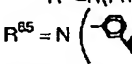
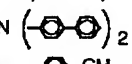
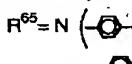
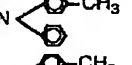
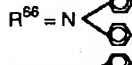
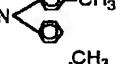
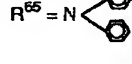
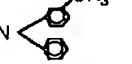
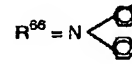
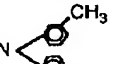
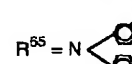
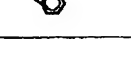
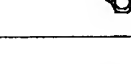
化合物	$R^{51} \sim R^{64}$	$R^{55} \sim R^{68}$	$R^{60} \sim R^{63}$	$R^{64} \sim R^{67}$	$R^{68} \sim R^{71}$	$R^{72} \sim R^{75}$	$R^{76} \sim R^{79}$	$R^{80} \sim R^{83}$	$R^{84} \sim R^{87}$
No.									
II-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
II-2	H	$R^{56} = CH_3$	H	$R^{65} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{83} = CH_3$	H
II-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{66} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{84} = CH_3$	H
II-4	H	$R^{57} = t-C_4H_9$	H	$R^{66} = t-C_4H_9$	H	$R^{75} = t-C_4H_9$	H	$R^{84} = t-C_4H_9$	H
II-5	H	$R^{57} = OCH_3$	H	$R^{66} = OCH_3$	H	$R^{75} = OCH_3$	H	$R^{84} = OCH_3$	H
II-6	H	$R^{57} = Ph$	H	$R^{66} = Ph$	H	$R^{75} = Ph$	H	$R^{84} = Ph$	H
II-7	H	$R^{57} = \text{OCH}_3$	H	$R^{66} = \text{OCH}_3$	H	$R^{75} = \text{OCH}_3$	H	$R^{84} = \text{OCH}_3$	H
II-8	H	$R^{57} = OPh$	H	$R^{66} = OPh$	H	$R^{75} = OPh$	H	$R^{84} = OPh$	H
II-9	H	$R^{57} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{66} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{75} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{84} = N(C_2H_5)_2$	H
II-10	H	$R^{57} = N(Ph)_2$	H	$R^{66} = N(Ph)_2$	H	$R^{75} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
II-11	H	$R^{57} = Cl$	H	$R^{66} = Cl$	H	$R^{75} = Cl$	H	$R^{84} = Cl$	H
II-12	H	$R^{57} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H	$R^{66} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H	$R^{75} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H	$R^{84} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	H

[化39]

[0107]

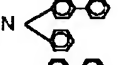
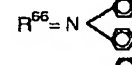

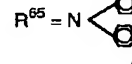

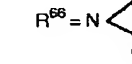
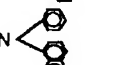
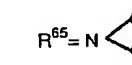
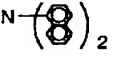
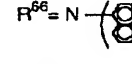
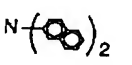
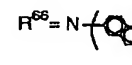
化合物 No.	$R^{61} \sim R^{64}$	$R^{65} \sim R^{69}$	$R^{70} \sim R^{73}$	$R^{74} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{85}$	$R^{86} \sim R^{89}$
II-13	$R^{62} = CH_3$	H	$R^{62} = CH_3$	H	$R^{79} = CH_3$	H	H
II-14	$R^{62} = OCH_3$	H	$R^{62} = OCH_3$	H	$R^{79} = OCH_3$	H	H
II-15	$R^{62} = Ph$	H	$R^{62} = Ph$	H	$R^{79} = Ph$	H	H
II-16	$R^{62} = OPh$	H	$R^{62} = OPh$	H	$R^{79} = OPh$	H	H
II-17	$R^{62} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{62} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{79} = N(C_2H_5)_2$	H	H
II-18	$R^{62} = Cl$	H	$R^{62} = Cl$	H	$R^{79} = Cl$	H	H
II-19	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{88} = CH_3$
II-20	H	H	H	H	H	H	$R^{86} = R^{88} = OCH_3$
II-21	H	H	H	H	H	H	$R^{86} = R^{88} = N(CH_3)_2$
II-22	H	H	H	H	H	H	$R^{86} = R^{88} = Cl$
II-23	H	H	H	H	H	H	$R^{86} = R^{88} = CH_3$
II-24	$R^{87} = CH_3$	H	$R^{86} = CH_3$	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{83} = CH_3$	H
II-25	$R^{86} = R^{87} = CH_3$	H	H	$R^{74} = R^{76} = CH_3$	H	H	H
II-26	$R^{87} = CH_3$	H	$R^{86} = CH_3$	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{86} = CH_3$	H
II-27	$R^{86} = R^{87} = CH_3$	H	$R^{85} = R^{87} = CH_3$	H	H	H	H

40 【化40】

化合物No.	R ⁵¹ -R ⁵⁴	R ⁵⁵ -R ⁵⁹	R ⁶⁰ -R ⁶³	R ⁶⁴ -R ⁶⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
II-28	H	R ⁵⁷ =N(Ph) ₂ R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N(Ph) ₂ R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-29	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-30	H	R ⁶⁸ =N(Ph) ₂	H	R ⁶⁵ =N(Ph) ₂	H	H	H	H	H
II-31	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-32	H	R ⁶⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-33	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-34	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-35	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-36	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-37	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H

【0108】

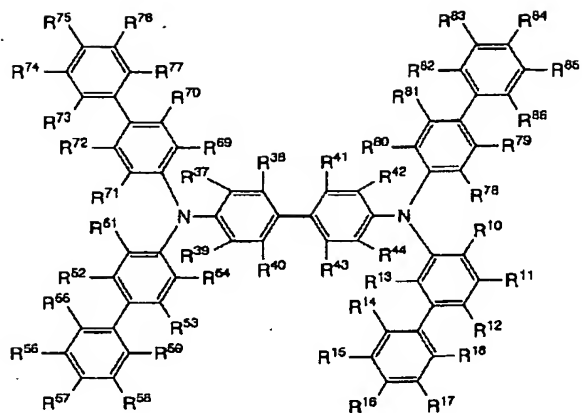
【化41】

化合物No.	R ⁵¹ -R ⁵⁴	R ⁵⁵ -R ⁵⁹	R ⁶⁰ -R ⁶³	R ⁶⁴ -R ⁶⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
II-38	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-39	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-40	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-41	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	R ⁶⁵ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-42	H	R ⁵⁷ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N(Ph) ₂	H	H	H
II-43	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H
II-44	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	R ⁶⁶ =N() ₂	H	H	H	H	H

【0109】

【化42】

51



【0 1 1 0】

【化 4 3】

52

20

30

40

50

[0111]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{58}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{59} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{89}$
------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------	----------------------

53

III-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
III-2	H	$R^{56} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{82} = CH_3$	H
III-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{18} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{82} = CH_3$	H
III-4	H	$R^{58} = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{76} = t-C_4H_9$	H	$R^{82} = t-C_4H_9$	H
III-5	H	$R^{56} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{82} = OCH_3$	H
III-6	H	$R^{58} = Ph$	H	$R^{18} = Ph$	H	$R^{76} = Ph$	H	$R^{82} = Ph$	H
III-7	H	$R^{56} = -C_6H_4-CH_3$	H	$R^{17} = -C_6H_4-CH_3$	H	$R^{76} = -C_6H_4-CH_3$	H	$R^{82} = -C_6H_4-CH_3$	H

50

(28)

54

[化44]

III-8	H	$R^{56} = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{76} = OPh$	H	$R^{82} = OPh$	H
III-9	H	$R^{58} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{82} = N(C_2H_5)_2$	H
III-10	H	$R^{56} = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{82} = N(Ph)_2$	H
III-11	H	$R^{56} = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	$R^{82} = Cl$	H
III-12	$R^{52} = CH_3$	H	$R^{11} = CH_3$	H	$R^{72} = CH_3$	H	$R^{78} = CH_3$	H	H
III-13	$R^{52} = OCH_3$	H	$R^{11} = OCH_3$	H	$R^{72} = OCH_3$	H	$R^{78} = OCH_3$	H	H
III-14	$R^{52} = Ph$	H	$R^{11} = Ph$	H	$R^{72} = Ph$	H	$R^{78} = Ph$	H	H
III-15	$R^{52} = OPh$	H	$R^{11} = OPh$	H	$R^{72} = OPh$	H	$R^{78} = OPh$	H	H

特開平8-48656


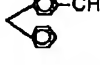

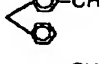



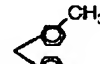

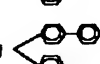

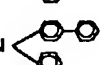
[0112]

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{69} \sim R^{72}$	$R^{73} \sim R^{77}$	$R^{78} \sim R^{81}$	$R^{82} \sim R^{86}$	$R^{87} \sim R^{94}$
III-16	$R^{52} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{11} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{72} = N(C_6H_5)_2$	H	$R^{79} = N(C_6H_5)_2$	H	H
III-17	$R^{52} = Cl$	H	$R^{11} = Cl$	H	$R^{72} = Cl$	H	$R^{79} = Cl$	H	H
III-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{87} = R^{94} = CH_3$
III-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{88} = R^{91} = CH_3$
III-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{89} = R^{92} = OCH_3$
III-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{90} = R^{93} = N(CH_3)_2$
III-22	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{90} = R^{91} = Cl$
III-23	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{74} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
III-24	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{85} = CH_3$	H
III-25	H	H	H	H	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{84} = N(Ph)_2$	H
III-26	H	H	H	H	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{83} = N(Ph)_2$	H
III-27	H	H	H	H	H	$R^{75} = N(OO)_2$	H	$R^{84} = N(OO)_2$	H
III-28	H	H	H	H	H	$R^{76} = N(OO)_2$	H	$R^{83} = N(OO)_2$	H
III-29	H	H	H	H	H	$R^{75} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$	H	$R^{84} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$	H
III-30	H	H	H	H	H	$R^{76} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$	H	$R^{83} = N\left(\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\right)_2$	H

【化45】


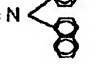


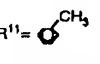
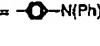
57

58

化合物No.	R ⁵¹ ~R ⁵⁴	R ⁵⁵ ~R ⁵⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ⁵⁹ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ⁷⁸ ~R ⁸¹	R ⁸² ~R ⁸⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
III-31	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ = N 	H	R ⁸⁴ = N 	H
III-32	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ = N 	H	R ⁸³ = N 	H
III-33	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ = N 	H	R ⁸⁴ = N 	H
III-34	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ = N 	H	R ⁸³ = N 	H
III-35	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ = N 	H	R ⁸⁴ = N 	H
III-36	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ = N 	H	R ⁸³ = N 	H

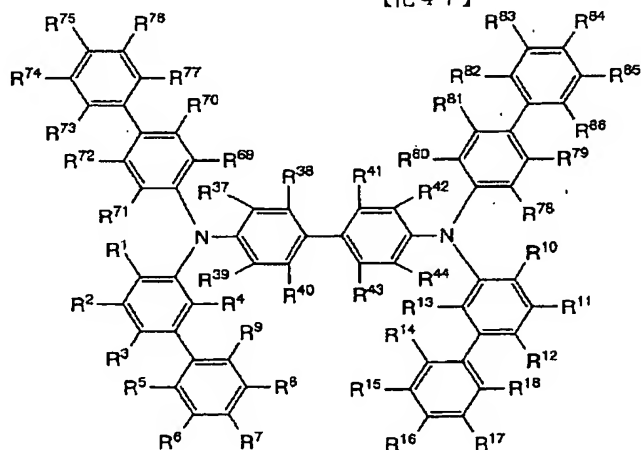
【0113】

【化46】

化合物No.	R ⁵¹ ~R ⁵⁴	R ⁵⁵ ~R ⁵⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ⁵⁹ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ⁷⁸ ~R ⁸¹	R ⁸² ~R ⁸⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
III-37	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ = N 	H	R ⁸⁴ = N 	H
III-38	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ = N 	H	R ⁸³ = N 	H
III-39	H	H	R ¹¹ = Ph	H	H	H	H	H	H
III-40	H	H	R ¹¹ = 	H	H	H	H	H	H
III-41	H	H	R ¹¹ = 	H	H	H	H	H	H

【0114】

【化47】



【0115】

【化48】

59

60

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
IV-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
IV-2	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{26} = CH_3$	H	$R^{32} = CH_3$	H
IV-3	H	$R^7 = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{25} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H
IV-4	H	$R^8 = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{26} = t-C_4H_9$	H	$R^{32} = t-C_4H_9$	H
IV-5	H	$R^6 = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{26} = OCH_3$	H	$R^{32} = OCH_3$	H
IV-6	H	$R^6 = \text{OCH}_3$	H	$R^{17} = \text{OCH}_3$	H	$R^{26} = \text{OCH}_3$	H	$R^{32} = \text{OCH}_3$	H
IV-7	H	$R^8 = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{26} = OPh$	H	$R^{32} = OPh$	H
IV-8	H	$R^8 = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{26} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{32} = N(C_2H_5)_2$	H
IV-9	H	$R^8 = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{26} = N(Ph)_2$	H	$R^{32} = N(Ph)_2$	H
IV-10	H	$R^8 = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{26} = Cl$	H	$R^{32} = Cl$	H
IV-11	H	$R^7 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{25} = Ph$	H	$R^{34} = Ph$	H
IV-12	$R^2 = CH_3$	H	$R^{11} = CH_3$	H	H	H	H	H	H
IV-13	$R^2 = OCH_3$	H	$R^{11} = OCH_3$	H	H	H	H	H	H
IV-14	$R^2 = Ph$	H	$R^{11} = Ph$	H	H	H	H	H	H
IV-15	$R^2 = OPh$	H	$R^{11} = OPh$	H	H	H	H	H	H

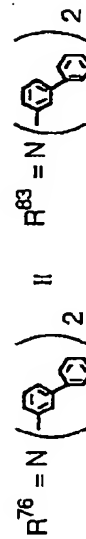
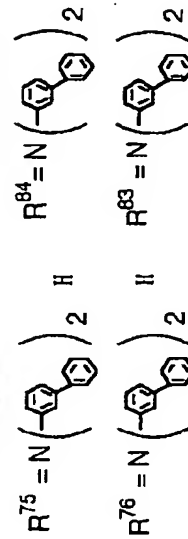
[0116]

40 【化49】

61

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^9$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{17} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
IV-16	$R^2=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{11}=N(C_2H_5)_2$	H	H	H	H	H	H
IV-17	$R^2=Cl$	H	$R^{11}=Cl$	H	H	H	H	H	H
IV-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{36}=R^{41}=CH_3$
IV-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{36}=R^{41}=OCH_3$
IV-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{36}=R^{41}=N(CH_3)_2$
IV-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{36}=R^{41}=Cl$
IV-22	H	$R^5=CH^3$	H	$R^{17}=CH^3$	H	$R^{75}=CH^3$	H	$R^{84}=CH^3$	H
IV-23	H	$R^5=CH^3$	H	$R^{16}=CH^3$	H	$R^{76}=CH^3$	H	$R^{84}=CH^3$	H
IV-24	H	H	H	H	H	$R^{75}=N(Ph)_2$	H	$R^{84}=N(Ph)_2$	H
IV-25	H	H	H	H	H	$R^{76}=N(Ph)_2$	H	$R^{83}=N(Ph)_2$	H
IV-26	H	H	H	H	H	$R^{75}=N(OO)_2$	H	$R^{84}=N(OO)_2$	H
IV-27	H	H	H	H	H	$R^{76}=N(OO)_2$	H	$R^{83}=N(OO)_2$	H

62

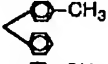
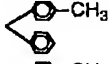
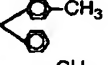
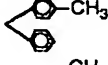
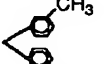
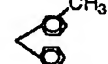
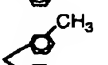
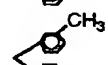
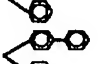
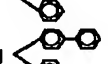
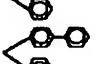
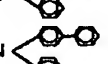




【0117】

【化50】



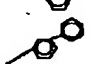
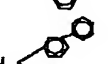
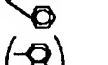
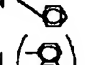
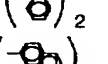
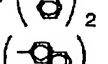


63

64

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
IV-30	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-31	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-32	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-33	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-34	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-35	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-36	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H

【0118】


【化51】

化合物No.	R ¹ -R ⁴	R ⁵ -R ⁹	R ¹⁰ -R ¹³	R ¹⁴ -R ¹⁸	R ⁶⁹ -R ⁷²	R ⁷³ -R ⁷⁷	R ⁷⁸ -R ⁸¹	R ⁸² -R ⁸⁶	R ⁸⁷ -R ⁹⁴
IV-37	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N 	H	R ⁸³ =N 	H
IV-38	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-39	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-40	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H
IV-41	H	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N(CH ₂) ₂	H	R ⁸⁴ =N(CH ₂) ₂	H
IV-42	H	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N 	H	R ⁸⁴ =N 	H

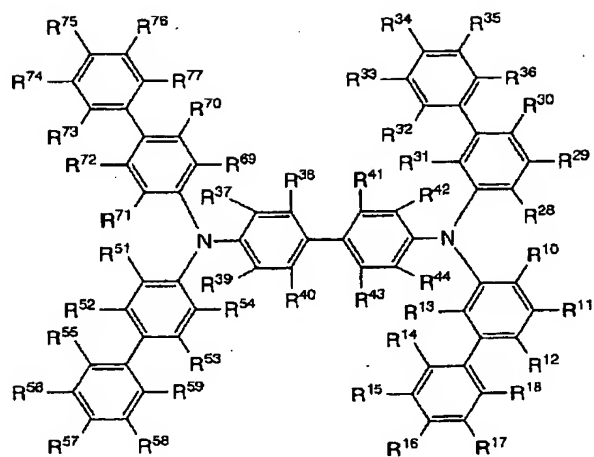
【0119】

【化52】

[0120]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{18} \sim R^{21}$	$R^{22} \sim R^{25}$	$R^{27} \sim R^{30}$
IV-43	H	H	H	H	H	$R^{24} = CH_3$	H
IV-44	H	H	H	H	H	$R^{23} = CH_3$	H
IV-45	H	$R^6 = CH_3$	H	$R^{15} = CH_3$	H	H	H
IV-46	H	$R^7 = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	H	H
IV-47	H	$R^8 = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	H	H
IV-48	H	H	H	H	H	$R^{24} = OCH_3$	H
IV-49	H	H	H	H	H	$R^{24} = Ph$	H
IV-50	H	H	H	H	H	H	$R^{27} = R^{28} = CH_3$
IV-51	H	H	H	H	H	$R^{24} =$ 	H

[化53]



【0121】

【化54】

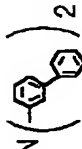



【0 1 2 2】

化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{59}$	$R^{60} \sim R^{63}$	$R^{64} \sim R^{67}$	$R^{68} \sim R^{71}$	$R^{72} \sim R^{75}$	$R^{76} \sim R^{79}$	$R^{80} \sim R^{83}$	$R^{84} \sim R^{87}$	$R^{88} \sim R^{91}$	$R^{92} \sim R^{95}$	$R^{96} \sim R^{99}$
V-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
V-2	H	$R^{52} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{38} = CH_3$	H	$R^{39} = CH_3$	H	H
V-3	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H	$R^{35} = CH_3$	H	H
V-4	H	$R^{58} = t-C_4H_9$	H	$R^{17} = t-C_4H_9$	H	$R^{76} = t-C_4H_9$	H	$R^{36} = t-C_4H_9$	H	$R^{37} = t-C_4H_9$	H	H
V-5	H	$R^{59} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{36} = OCH_3$	H	$R^{37} = OCH_3$	H	H
V-6	H	$R^{59} = OCH_3$	H	$R^{17} = OCH_3$	H	$R^{76} = OCH_3$	H	$R^{36} = OCH_3$	H	$R^{37} = OCH_3$	H	H
V-7	H	$R^{59} = OPh$	H	$R^{17} = OPh$	H	$R^{76} = OPh$	H	$R^{36} = OPh$	H	$R^{37} = OPh$	H	H
V-8	H	$R^{59} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{17} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{76} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{36} = N(C_2H_5)_2$	H	$R^{37} = N(C_2H_5)_2$	H	H
V-9	H	$R^{59} = N(Ph)_2$	H	$R^{17} = N(Ph)_2$	H	$R^{76} = N(Ph)_2$	H	$R^{36} = N(Ph)_2$	H	$R^{37} = N(Ph)_2$	H	H
V-10	H	$R^{59} = Cl$	H	$R^{17} = Cl$	H	$R^{76} = Cl$	H	$R^{36} = Cl$	H	$R^{37} = Cl$	H	H
V-11	H	$R^{57} = Ph$	H	$R^{16} = Ph$	H	$R^{75} = Ph$	H	$R^{34} = Ph$	H	$R^{35} = Ph$	H	H
V-12	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{16} = CH_3$	H	$R^{75} = CH_3$	H	$R^{34} = CH_3$	H	$R^{35} = CH_3$	H	H
V-13	H	$R^{57} = CH_3$	H	$R^{17} = CH_3$	H	$R^{76} = CH_3$	H	$R^{36} = CH_3$	H	$R^{37} = CH_3$	H	H
V-14	H	H	$R^{11} = CH_3$	H	H	H	H	$R^{28} = CH_3$	H	$R^{29} = CH_3$	H	H
V-15	H	H	$R^{11} = OCH_3$	H	H	H	H	$R^{28} = OCH_3$	H	$R^{29} = OCH_3$	H	H

【化 5 5】

71

72

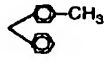
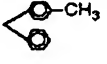
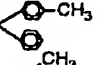
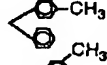
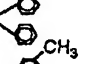
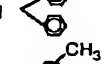
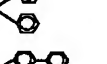
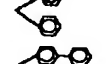
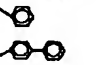
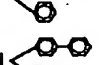
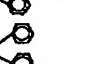

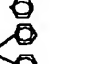
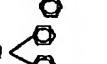
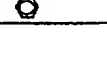
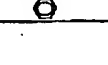
化合物 No.	R ⁵¹ ~R ⁶⁴	R ⁶⁵ ~R ⁶⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁶	R ⁶⁹ ~R ⁷²	R ⁷³ ~R ⁷⁷	R ⁷⁸ ~R ⁸¹	R ⁸² ~R ⁸⁶	R ⁸⁷ ~R ⁹⁴
V-16	H	H	R ¹¹ =Ph	H	H	H	R ⁸⁰ =Ph	H	H
V-17	H	H	R ¹¹ =OPh	H	H	H	R ⁸⁰ =OPh	H	H
V-18	H	H	R ¹¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H	R ⁸⁰ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
V-19	H	H	R ¹¹ =Cl	H	H	H	R ⁸⁰ =Cl	H	H
V-20	H	H	H	H	H	H	H	H	R ⁸⁰ =R ⁸¹ =CH ₃
V-21	H	H	H	H	H	H	H	H	R ⁸⁰ =R ⁸¹ =OCH ₃
V-22	H	H	H	H	H	H	H	H	R ⁸⁰ =R ⁸¹ =N(CH ₃) ₂
V-23	H	H	H	H	H	H	H	H	R ⁸⁰ =R ⁸¹ =Cl
V-24	H	R ⁸⁷ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(Ph) ₂	H	H	H
V-25	H	R ⁸⁸ =N(Ph) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(Ph) ₂	H	H	H
V-26	H	R ⁸⁷ =N(OO) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(OO) ₂	H	H	H
V-27	H	R ⁸⁸ =N(OO) ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N(OO) ₂	H	H	H
V-28	H	R ⁵⁷ =N() ₂	H	H	H	R ⁷⁵ =N() ₂	H	H	H
V-29	H	R ⁵⁸ =N() ₂	H	H	H	R ⁷⁶ =N() ₂	H	H	H

【0123】

【化56】









73

74

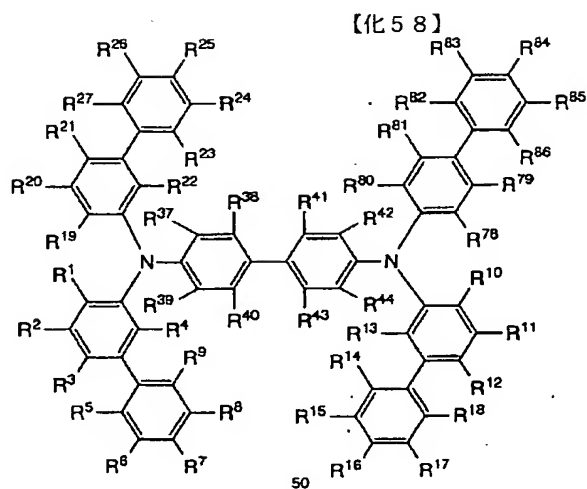
化合物 No.	$R^{51} \sim R^{54}$	$R^{55} \sim R^{58}$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{17}$	$R^{59} \sim R^{62}$	$R^{73} \sim R^{76}$	$R^{25} \sim R^{28}$	$R^{33} \sim R^{36}$	$R^{47} \sim R^{50}$
V-30	H	$R^{57} = N$ 	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	H
V-31	H	$R^{58} = N$ 	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	H
V-32	H	$R^{57} = N$ 	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	H
V-33	H	$R^{58} = N$ 	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	H
V-34	H	$R^{57} = N$ 	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	H
V-35	H	$R^{58} = N$ 	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	H
V-36	H	$R^{57} = N$ 	H	H	H	$R^{75} = N$ 	H	H	H
V-37	H	$R^{58} = N$ 	H	H	H	$R^{76} = N$ 	H	H	H

【0124】

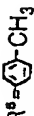



【化57】

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹²	R ¹³ ~R ¹⁶	R ¹⁷ ~R ²⁰	R ²¹ ~R ²⁴	R ²⁵ ~R ²⁸	R ²⁹ ~R ³²
V-38	H	R ³ =CH ₃	H	H	H	H	R ²⁷ =CH ₃	H
V-39	H	R ³ =CH ₃	H	H	H	H	R ²⁷ =CH ₃	H
V-40	H	R ³ =CH ₃	H	H	H	H	R ²⁷ =CH ₃	H
V-41	H	R ³⁷ =N () ₂	H	H	H	H	R ⁷⁶ =N () ₂	H
V-42	H	R ³⁷ =N () ₂	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N () ₂	H
V-43	H	R ³⁷ =N () ₂	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N () ₂	H
V-44	H	R ³⁷ =N () ₂	H	H	H	H	R ⁷⁵ =N () ₂	H
V-45	H	H	H	H	H	H	H	H

【0125】



[0126]

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁹	R ¹⁰ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ¹⁹ ~R ²²	R ²³ ~R ²⁷	R ²⁸ ~R ³¹	R ³² ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
VI-1	H	H	H	H	H	H	H	H	H
VI-2	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁷ =CH ₃	H	R ²⁶ =CH ₃	H	R ³³ =CH ₃	H
VI-3	H	R ⁷ =CH ₃	H	R ¹⁶ =CH ₃	H	R ²⁵ =CH ₃	H	R ³⁴ =CH ₃	H
VI-4	H	R ⁸ =t-C ₄ H ₉	H	R ¹⁷ =t-C ₄ H ₉	H	R ²⁶ =t-C ₄ H ₉	H	R ³³ =t-C ₄ H ₉	H
VI-5	H	R ⁶ =OCH ₃	H	R ¹⁷ =OCH ₃	H	R ²⁶ =OCH ₃	H	R ³³ =OCH ₃	H
VI-6	H	R ⁶ =  -CH ₃	H	R ¹⁷ =  -CH ₃	H	R ²⁶ =  -CH ₃	H	R ³³ =  -CH ₃	H
VI-7	H	R ⁶ =OPh	H	R ¹⁷ =OPh	H	R ²⁶ =OPh	H	R ³³ =OPh	H
VI-8	H	R ⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹⁷ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ²⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ³³ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
VI-9	H	R ⁶ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁷ =N(Ph) ₂	H	R ²⁶ =N(Ph) ₂	H	R ³³ =N(Ph) ₂	H
VI-10	H	R ⁶ =Cl	H	R ¹⁷ =Cl	H	R ²⁶ =Cl	H	R ³³ =Cl	H
VI-11	H	R ⁷ =Ph	H	R ¹⁶ =Ph	H	R ²⁵ =Ph	H	R ³⁴ =Ph	H

[0127]

[化60]

(40)

特開平8-48656

77

78

[化59]

[0128]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
VI-12	$R^2=CH_3$	H	$R^{11}=CH_3$	H	$R^{20}=CH_3$	H	H	H	H
VI-13	$R^2=OCH_3$	H	$R^{11}=OCH_3$	H	$R^{20}=OCH_3$	H	H	H	H
VI-14	$R^2=Ph$	H	$R^{11}=Ph$	H	$R^{20}=Ph$	H	H	H	H
VI-15	$R^2=OPh$	H	$R^{11}=OPh$	H	$R^{20}=OPh$	H	H	H	H
VI-16	$R^2=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{11}=N(C_2H_5)_2$	H	$R^{20}=N(C_2H_5)_2$	H	H	H	H
VI-17	$R^2=Cl$	H	$R^{11}=Cl$	H	$R^{20}=Cl$	H	H	H	H
VI-18	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{41}=CH_3$
VI-19	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{41}=OCH_3$
VI-20	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{41}=N(CH_3)_2$
VI-21	H	H	H	H	H	H	H	H	$R^{38}=R^{41}=Cl$

[化61]

(41)

特開平8-48656

[0129]

化合物 No.	$R^1 \sim R^4$	$R^5 \sim R^8$	$R^{10} \sim R^{13}$	$R^{14} \sim R^{16}$	$R^{19} \sim R^{22}$	$R^{23} \sim R^{27}$	$R^{28} \sim R^{31}$	$R^{32} \sim R^{36}$	$R^{37} \sim R^{44}$
VI-22	H	$R^6 \sim CH_3$	H	$R^{17} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H	$R^{34} \sim CH_3$	H
VI-23	H	$R^6 \sim CH_3$	H	$R^{18} \sim CH_3$	H	$R^{20} \sim CH_3$	H	$R^{34} \sim CH_3$	H
VI-24	H	H	H	H	H	$R^{20} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{34} \sim N(Ph)_2$	H
VI-25	H	H	H	H	H	$R^{20} \sim N(Ph)_2$	H	$R^{34} \sim N(Ph)_2$	H
VI-26	H	H	H	H	H	$R^{25} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{84} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-27	H	H	H	H	H	$R^{26} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{83} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-28	H	H	H	H	H	$R^{25} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{84} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H
VI-29	H	H	H	H	H	$R^{26} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H	$R^{83} = N \left(\text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \right)_2$	H

[化62]

(42)

特開平8-48656

83

84

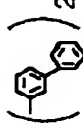
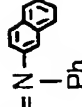

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹²	R ¹³ ~R ¹⁶	R ¹⁷ ~R ²⁰	R ²¹ ~R ²⁴	R ²⁵ ~R ²⁸	R ²⁹ ~R ³²	R ³³ ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁰
VI-30	H	H	H	H	H	H	R ²⁵ =N	H	H	H
VI-31	H	H	H	H	H	H	R ²⁶ =N	H	H	H
VI-32	H	H	H	H	H	H	R ²⁷ =N	H	H	H
VI-33	H	H	H	H	H	H	R ²⁸ =N	H	H	H
VI-34	H	H	H	H	H	H	R ²⁹ =N	H	H	H
VI-35	H	H	H	H	H	H	R ³⁰ =N	H	H	H
VI-36	H	H	H	H	H	H	R ³¹ =N	H	H	H
VI-37	H	H	H	H	H	H	R ³² =N	H	H	H

【0130】

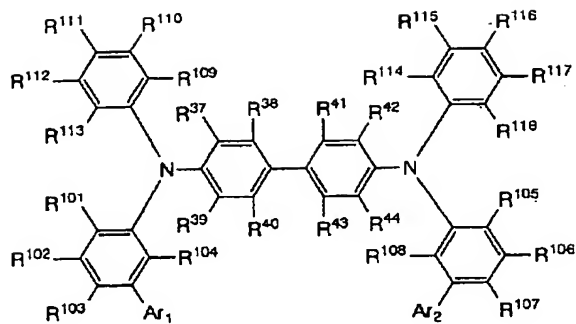
【化63】

85

86

化合物 No.	R ¹ ~R ⁴	R ⁵ ~R ⁸	R ⁹ ~R ¹³	R ¹⁴ ~R ¹⁸	R ¹⁹ ~R ²²	R ²³ ~R ²⁷	R ²⁸ ~R ³¹	R ³² ~R ³⁶	R ³⁷ ~R ⁴⁴
VI-38	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =CH ₃	H
VI-39	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =CH ₃	H
VI-40	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =Ph	H
VI-41	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N(Ph) ₂	H
VI-42	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =OPh	H
VI-43	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =OCH ₃	H
VI-44	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N() ₂	H
VI-45	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N()	H
VI-46	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N()	H
VI-47	H	H	H	H	H	H	H	R ³⁴ =N(CH ₃) ₂	H
VI-48	H	R ⁶ =Ph	H	R ¹⁵ =Ph	H	R ²⁴ =Ph	H	H	H
VI-49	H	R ⁶ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁵ =N(Ph) ₂	H	R ²⁴ =N(Ph) ₂	H	H	H
VI-50	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁵ =CH ₃	H	R ²⁴ =CH ₃	H	H	H
VI-51	H	R ⁶ =CH ₃	H	R ¹⁵ =CH ₃	H	R ²⁴ =CH ₃	H	H	H
VI-52	H	R ⁶ =N(Ph) ₂	H	R ¹⁵ =N(Ph) ₂	H	R ²⁴ =N(Ph) ₂	H	H	H



[0131]
[化64]



10












[0132]
[化65]

化合物 No. Ar₁ Ar₂ R¹⁰¹~R¹⁰⁴ R¹⁰⁵~R¹⁰⁸ R¹⁰⁹~R¹¹³ R¹¹⁴~R¹¹⁸ R³⁷~R⁴⁴

Ⅶ-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
Ⅶ-2	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =CH ₃	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
Ⅶ-3	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =CH ₃	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
Ⅶ-4	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =t-C ₄ H ₉	R ¹¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
Ⅶ-5	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =OCH ₃	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H
Ⅶ-6	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =Ph	R ¹¹⁶ =H	H
Ⅶ-7	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ = 	R ¹¹⁶ = 	H
Ⅶ-8	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =OPh	R ¹¹⁶ =OPh	H
Ⅶ-9	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
Ⅶ-10	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =N(Ph) ₂	R ¹¹⁶ =N(Ph) ₂	H
Ⅶ-11	Ph	Ph	H	H	R ¹¹⁰ =Cl	R ¹¹⁶ =Cl	H
Ⅶ-12	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	R ¹⁰⁶ =CH ₃	H	H	H
Ⅶ-13	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =CH ₃	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
Ⅶ-14	Ph	Ph	H	H	R ¹¹¹ =OCH ₃	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H



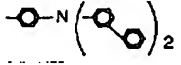
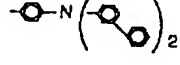
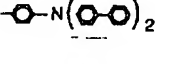

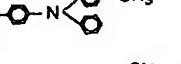
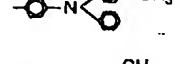
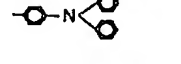
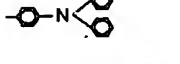

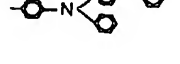
[0133]

[化66]

化合物 No.	A ₁	A ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁶ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹¹	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ³⁷ ~R ⁴⁴
Ⅶ-15	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	R ¹⁰⁶ =OCH ₃	H	H	H
Ⅶ-16	Ph	Ph	R ¹⁰⁶ =Ph	R ¹⁰⁶ =Ph	H	H	H
Ⅶ-17	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	R ¹⁰⁶ =OPh	H	H	H
Ⅶ-18	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹⁰⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H	H
Ⅶ-19	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	R ¹⁰⁶ =Cl	H	H	H
Ⅶ-20	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =CH ₃
Ⅶ-21	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =OCH ₃
Ⅶ-22	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =N(CH ₃) ₂
Ⅶ-23	Ph	Ph	H	H	H	H	R ³⁸ =R ⁴³ =Cl
Ⅶ-24			H	H	H	H	H
Ⅶ-25			H	H	H	H	H
Ⅶ-26			H	H	H	H	H
Ⅶ-27	Ph		H	H	H	H	H
Ⅶ-28			H	H	H	H	H
Ⅶ-29			H	H	H	H	H

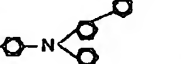
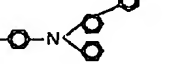
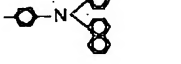
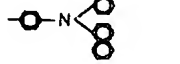
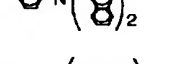
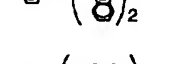
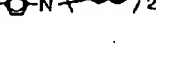
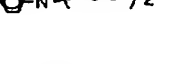




【0134】

【化67】

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-30			H	H	H	H	H
VII-31			H	H	H	H	H
VII-32			H	H	H	H	H
VII-33			H	H	H	H	H
VII-34			H	H	H	H	H
VII-35			H	H	H	H	H











【0135】

【化68】

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-36			H	H	H	H	H
VII-37			H	H	H	H	H
VII-38			H	H	H	H	H
VII-39			H	H	H	H	H
VII-40			H	H	H	H	H
VII-41			H	H	H	H	H

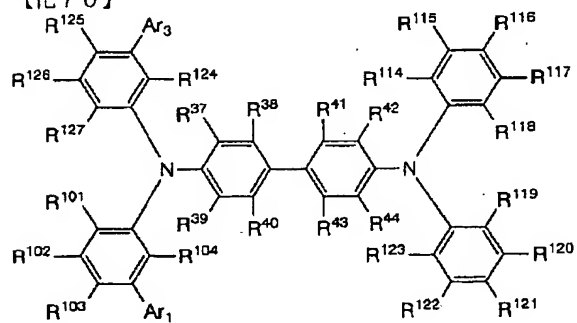
【0136】

【化69】

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VII-42			H	H	H	H	H
VII-43			H	H	H	H	H
VII-44			H	H	H	H	H
VII-45			H	H	H	H	H
VII-46			H	H	H	H	H

【0137】

【化70】



30



【0138】

【化71】

20

40

50

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁹ ~ R ¹²³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ¹³⁷ ~ R ¹⁴¹
VIII-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
VIII-2	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹³⁷ =R ¹⁴² =Cl
VIII-3	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹³⁸ =R ¹⁴³ =CH ₃
VIII-4	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹³⁸ =R ¹⁴³ =OCH ₃
VIII-5	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹³⁸ =R ¹⁴³ =N(CH ₃) ₂
VIII-6	Ph	Ph	H	R ¹⁴² =OCH ₃	H	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H
VIII-7	Ph	Ph	H	R ¹⁴² = 	H	R ¹¹⁶ = 	H
VIII-8	Ph	Ph	H	R ¹⁴² =OPh	H	R ¹¹⁶ =OPh	H

[0140]

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁹ ~ R ¹²²	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ¹²⁷ ~ R ¹⁴⁴
VIII-9	Ph	Ph	H	R ¹²² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹¹⁸ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
VIII-10	Ph	Ph	H	R ¹²² =N(Ph) ₂	H	R ¹¹⁸ =N(Ph) ₂	H
VIII-11	Ph	Ph	H	R ¹²² =Cl	H	R ¹¹⁸ =Cl	H
VIII-12	Ph	Ph	H	R ¹²² =t-C ₄ H ₉	H	R ¹¹⁸ =t-C ₄ H ₉	H
VIII-13	Ph	Ph	H	R ¹²² =CH ₃	H	R ¹¹⁸ =CH ₃	H
VIII-14	Ph	Ph	H	R ¹²² =CH ₃	H	R ¹¹⁸ =CH ₃	H
VIII-15	Ph	Ph	H	R ¹²² =Ph	H	H	H
VIII-16	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	H	R ¹²⁰ =CH ₃	H	H

[化73]


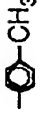




[0141]

(51)

特開平8-48656

99

100

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹¹⁹ ~ R ¹²³	R ¹²⁴ ~ R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~ R ¹¹⁸	R ¹³⁷ ~ R ¹⁴⁴
VIII-17	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	H	R ¹²⁶ =OCH ₃	H	H
VIII-18	Ph	Ph	R ¹⁰² =Ph	H	R ¹²⁶ =Ph	H	H
VIII-19	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	H	R ¹²⁶ =OPh	H	H
VIII-20	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ¹²⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
VIII-21	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	H	R ¹²⁶ =Cl	H	H
VIII-22			H	H	H	H	H
VIII-23			H	H	H	H	H
VIII-24			H	H	H	H	H

40

【化74】

50

101

102

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
VIII-25			H	H	H	H	H
VIII-26			H	H	H	H	H
VIII-27			H	H	H	H	H
VIII-28			H	H	H	H	H
VIII-29			H	H	H	H	H
VIII-30			H	H	H	H	H

【0142】

【化75】

103

104









化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~ R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~ R ¹¹²	R ¹¹³ ~ R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~ R ¹²⁰
VIII-31			H	H	H	H	H
VIII-32			H	H	H	H	H
VIII-33			H	H	H	H	H
VIII-34			H	H	H	H	H
VIII-35			H	H	H	H	H

【0143】

【化76】

105

106

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~ R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~ R ¹¹²	R ¹¹³ ~ R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~ R ¹²⁰
VIII-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²¹ R ¹²² CH ₃
VIII-37			H	H	H	H	H
VIII-38			H	H	H	H	H
VIII-39			H	H	H	H	H
VIII-40			H	H	H	H	H

【0144】

【化77】

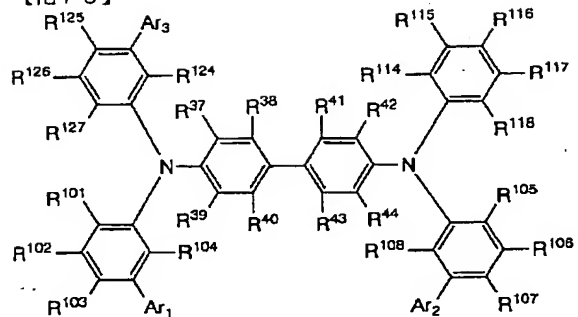
107

108

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ¹⁰¹ ~ R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~ R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~ R ¹¹²	R ¹¹³ ~ R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~ R ¹²⁰
VIII-41			H	H	H	H	H
VIII-42			H	H	H	H	H
VIII-43			H	H	H	H	H
VIII-44			H	H	H	H	H

【0145】

【化78】



40


【0146】

【化79】

50

109

110














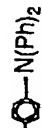
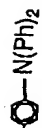

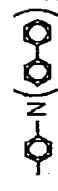

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁶ ~R ¹⁰⁸	R ¹¹² ~R ¹¹⁷	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁴
IX-1	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	H
IX-2	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =CH ₃	R ¹²⁷ =R ¹⁴² =CH ₃
IX-3	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴² =OCH ₃
IX-4	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴² =N(CH ₃) ₂
IX-5	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ¹²⁸ =R ¹⁴² =Cl
IX-6	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =CH ₃	H
IX-7	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
IX-8	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =OCH ₃	H
IX-9	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ = 	H
IX-10	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =OPh	H
IX-11	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
IX-12	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =N(Ph) ₂	H
IX-13	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹⁶ =Cl	H
IX-14	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =CH ₃	R ¹⁰⁶ =Cl ₃	R ¹²⁸ =CH ₃	H	H
IX-15	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =OCH ₃	R ¹⁰⁶ =OCH ₃	R ¹²⁸ =OCH ₃	H	H

【0147】

40 【化80】

111

112

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹²⁴ ~R ¹²⁷	R ¹¹⁴ ~R ¹¹⁸	R ⁹¹ ~R ⁹⁴
IX-16	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =Ph	R ¹⁰⁶ =Ph	R ¹²⁶ =Ph	H	H
IX-17	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =OPh	R ¹⁰⁶ =OPh	R ¹²⁶ =OPh	H	H
IX-18	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹⁰⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	R ¹²⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	H
IX-19	Ph	Ph	Ph	R ¹⁰² =Cl	R ¹⁰⁶ =Cl	R ¹²⁶ =Cl	H	H
IX-20				H	H	H	H	H
IX-21				H	H	H	H	H
IX-22				H	H	H	H	H
IX-23				H	H	H	H	H
IX-24				H	H	H	H	H
IX-25				H	H	H	H	H

【化81】

【0148】

113

114















化合物 No.	A ₁	A ₂	A ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
IX-26				H	H	H	H	H
IX-27				H	H	H	H	H
IX-28				H	H	H	H	H
IX-29				H	H	H	H	H
IX-30				H	H	H	H	H
IX-31				H	H	H	H	H
IX-32				H	H	H	H	H
IX-33				H	H	H	H	H
IX-34				H	H	H	H	H
IX-35				H	H	H	H	H

【0149】

【化82】



115

116

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰	R ¹²¹ ~R ¹²⁴
IX-36	Ph			H	H	H	H	H	H
IX-37			Ph	H	H	H	H	H	H
IX-38		Ph		H	H	H	H	H	H
IX-39			Ph	H	H	H	H	H	H
IX-40		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H
IX-41		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H
IX-42		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H
IX-43		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H
IX-44		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H
IX-45		Ph	Ph	H	H	H	H	H	H

【0150】

【化83】

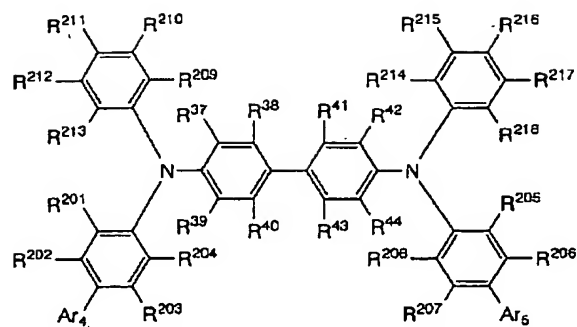
化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
IX-46		Ph	Ph	H	H	H	H	H
IX-47		Ph	Ph	H	H	H	H	H

【0151】

【化84】

117

118



[0152]
[化85]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
X-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
X-2			H	H	H	H	H
X-3			H	H	H	H	H
X-4			H	H	H	H	H
X-5			H	H	H	H	H
X-6			H	H	H	H	H
X-7			H	H	H	H	H
X-8			H	H	H	H	H
X-9			H	H	H	H	H

[0153]

[化86]

119

120

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²⁴⁴
X-10			H	H	H	H	H
X-11			H	H	H	H	H
X-12			H	H	H	H	H
X-13			H	H	H	H	H
X-14			H	H	H	H	H
X-15			H	H	H	H	H
X-16			H	H	H	H	H

【0154】







【化87】

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²⁴⁴
X-17			H	H	H	H	H
X-18			H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²⁴⁴ =CH ₃
X-19			H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²⁴⁴ =CH ₃
X-20			H	H	H	H	H
X-21			H	H	H	H	H
X-22			H	H	H	H	H

【0155】

【化88】

【0156】

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹³	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²⁴⁴
X-23			H	H	H	H	H
X-24			H	H	H	H	H
X-25	Ph	Ph	H	H	R ²¹⁰ =CH ₃	R ²¹⁵ =CH ₃	H
X-26	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =CH ₃	R ²¹⁶ =CH ₃	H
X-27	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =t-C ₄ H ₉	R ²¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
X-28	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =OCH ₃	R ²¹⁶ =OCH ₃	H
X-29	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =Ph	H	H
X-30	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =  -CH ₃	R ²¹⁶ =  -CH ₃	H











【化89】

(62)

特開平8-48656

123

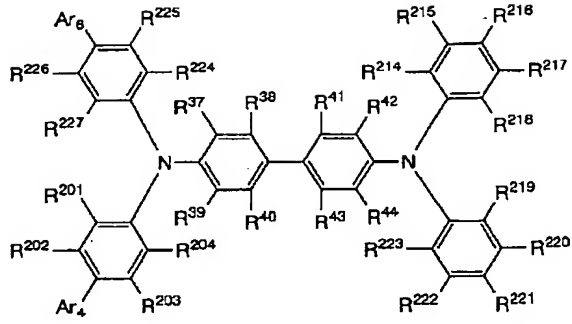
124

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹³	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²⁴⁴
X-31	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =OPh	R ²¹⁶ =OPh	H
X-32	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	R ²¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
X-33	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =N(Ph) ₂	R ²¹⁶ =N(Ph) ₂	H
X-34	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =Cl	R ²¹⁶ =Cl	H
X-35	Ph	Ph	H	H	R ²¹¹ =CH ₃	R ²¹⁶ =CH ₃	H
X-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁰ =R ²⁴¹ =CH ₃
X-37	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁰ =R ²⁴¹ =OCH ₃
X-38	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁰ =R ²⁴¹ =N(CH ₃) ₂
X-39	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁰ =R ²⁴¹ =Cl
X-40	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁰ =R ²⁴¹ =CH ₃
X-41			H	H	H	H	H
X-42			H	H	H	H	H
X-43			H	H	H	H	H
X-44			H	H	H	H	H
X-45			H	H	H	H	H

[0157]
[化90]

125

126



【0158】
【化91】












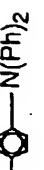
10

20

30

40

50

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁹ ~R ²²³	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²¹⁹
XI-1	Ph	Ph	H	H	H	H	H
XI-2	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =Cl
XI-3	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =OCH ₃
XI-4	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²¹⁷ =R ²¹⁸ =Cl ₃
XI-5			H	H	H	H	H
XI-6			H	H	H	H	H
XI-7			H	H	H	H	H
XI-8			H	H	H	H	H
XI-9			H	H	H	H	H
XI-10			H	H	H	H	H

[0159]

【化92】

129

130

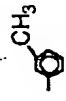



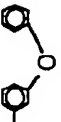

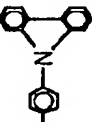
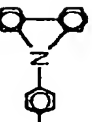
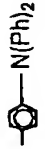
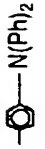
化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁰ ~R ²¹³	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²³⁴ ~R ²³⁷	R ²⁴⁴ ~R ²⁴⁷
XI-11			H	H	H	H	H
XI-12			H	H	H	H	H
XI-13			H	H	H	H	H
XI-14			H	H	H	H	H
XI-15			H	H	H	H	H
XI-16			H	H	H	H	H
XI-17			H	H	H	H	H
XI-18			H	H	H	H	H

【0160】

【化93】

131













132

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₅	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁰ ~R ²²⁰	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²¹⁹
XI-19			H	H	H	H	H
XI-20			H	H	H	H	H
XI-21			H	H	H	H	H
XI-22			H	H	H	H	H
XI-23			H	R ²²⁰ =CH ₃	H	R ²¹⁶ =CH ₃	H
XI-24	Ph	Ph	H	R ²²⁰ =CH ₃	H	R ²¹⁷ =CH ₃	H
XI-25	Ph	Ph	H	R ²²¹ =CH ₃	H	R ²¹⁶ =CH ₃	H
XI-26	Ph	Ph	H	R ²²¹ =t-C ₄ H ₉	H	R ²¹⁶ =t-C ₄ H ₉	H
XI-27	Ph	Ph	H	R ²²¹ =OCH ₃	H	R ²¹⁶ =OCH ₃	H
XI-28	Ph	Ph	H	R ²²¹ =Ph	H	H	H
XI-29	Ph	Ph	H	R ²²¹ =OPh	H	R ²¹⁶ =OPh	H
XI-30	Ph	Ph	H	R ²²¹ =N(C ₂ H ₅) ₂	H	R ²¹⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	H

【0161】

【化94】

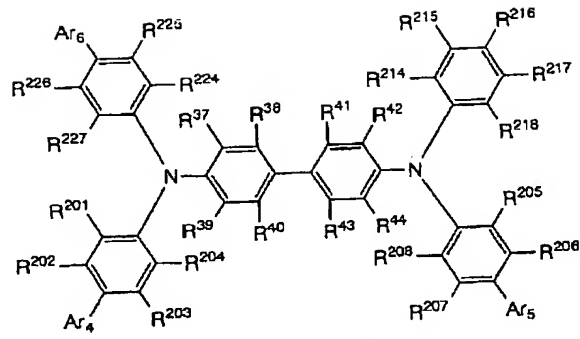
[0162]

化合物 No.	Ar ₄	Ar ₆	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²¹⁹ ~R ²²³	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²⁷ ~R ⁴⁴
XI-31	Ph	Ph	H	R ²²¹ =N(Ph) ₂	H	R ²¹⁶ =N(Ph) ₂	H
XI-32	Ph	Ph	H	R ²²¹ =Cl	H	R ²¹⁶ =Cl	H
XI-33	Ph	Ph	H	R ²²¹ =CH ₃	H	R ²¹⁷ =CH ₃	H
XI-34	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁶ =R ⁴² =CH ₃
XI-35	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁶ =R ⁴² =OCH ₃
XI-36	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁶ =R ⁴² =Cl
XI-37	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²²⁶ =R ⁴² =N(CH ₃) ₂
XI-38	Ph	Ph	H	R ²²¹ = 	H	R ²¹⁶ = 	H
XI-39			H	H	H	H	H
XI-40			H	H	H	H	H
XI-41			H	H	H	H	H
XI-42			H	H	H	H	H
XI-43			H	H	H	H	H

[化95]

135

136



【0163】

【化96】

20

30











40

50

137

138


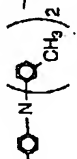
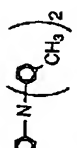
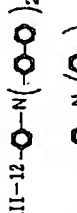
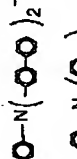
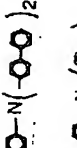

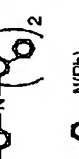
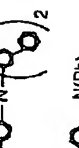
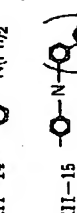
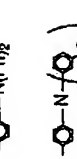
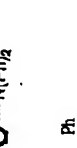
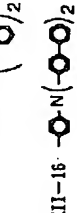
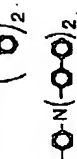

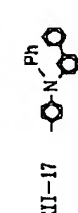
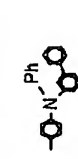

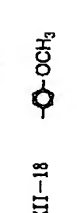
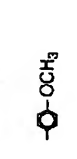


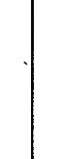

【0164】

化合物 No.	Ar ⁴	Ar ⁶	Ar ⁶	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²²⁴ ~R ²²⁷	R ²¹⁴ ~R ²¹⁸	R ²¹⁷ ~R ²²¹
XII-1	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	H
XII-2	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =CH ₃	R ²¹⁷ =R ²²¹ =CH ₃
XII-3	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OCH ₃	H
XII-4	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OPh	H
XII-5	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =Cl	R ²¹⁷ =R ²²¹ =Cl
XII-6			Ph	H	H	H	H	H
XII-7			Ph	H	H	H	H	H
XII-8			Ph	H	H	H	H	H
XII-9			Ph	H	H	H	H	H
XII-10			Ph	H	H	H	H	H

【化97】

139

140







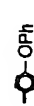













化合物 No.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵ ~R ¹⁰⁸	R ¹⁰⁹ ~R ¹¹²	R ¹¹³ ~R ¹¹⁶	R ¹¹⁷ ~R ¹²⁰
XII-11				H	H	H	H	H
XII-12				H	H	H	H	H
XII-13				H	H	H	H	H
XII-14				H	H	H	H	H
XII-15				H	H	H	H	H
XII-16				H	H	H	H	H
XII-17				H	H	H	H	H
XII-18				H	H	H	H	H

【0165】

【化98】

141

142

化合物 No.	Ar.	Ar.	Ar.	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁶	R ²⁰⁷ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁸	R ²¹⁹ ~R ²²⁴
XII-19				H	H	H	H
XII-20				H	H	H	H
XII-21			Ph	H	H	H	H
XII-22				H	H	H	H
XII-23			Ph	H	H	H	H
XII-24				H	H	H	H
XII-25			Ph	H	H	H	H
XII-26		Ph		H	H	H	H







【化 9 9】

【0166】

143

144

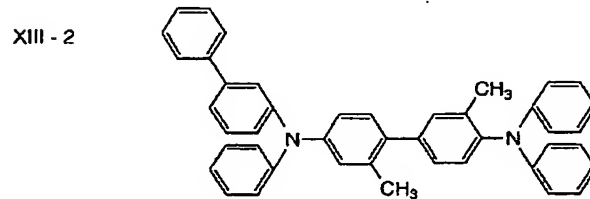
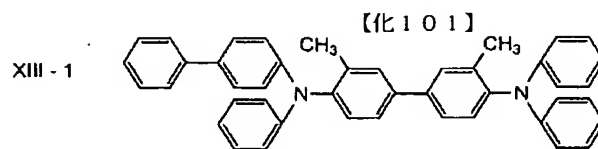
【0167】

化合物 No.	Ar ⁴	Ar ⁶	Ar ⁶	R ²⁰¹ ~R ²⁰⁴	R ²⁰⁵ ~R ²⁰⁸	R ²⁰⁹ ~R ²¹²	R ²¹³ ~R ²¹⁶	R ²¹⁷ ~R ²²⁰
XII-27				H	H	H	H	H
XII-28			Ph	H	H	H	H	H
XII-29	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =CH ₃	H
XII-30	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =CH ₃	H
XII-31	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =t-C ₄ H ₉	H
XII-32	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OCH ₃	H
XII-33	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ = 	H
XII-34	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =OPh	H
XII-35	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂	H
XII-36	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =N(Ph) ₂	H
XII-37	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ²¹⁵ =Cl	H
XII-38	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²⁰⁵ =R ⁴² =CH ₃
XII-39	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²⁰⁵ =R ⁴² =OCH ₃
XII-40	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²⁰⁵ =R ⁴² =N(CH ₃) ₂
XII-41	Ph	Ph	Ph	H	H	H	H	R ²⁰⁵ =R ⁴² =Cl

【化100】

化合物 No.	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	R ¹⁰¹ ~R ¹⁰³	R ¹⁰⁴ ~R ¹⁰⁶	R ¹⁰⁷ ~R ¹⁰⁹	R ¹¹⁰ ~R ¹¹²
XII-42	Ph	Ph	Ph	H	H	H	R ¹¹³ ~R ¹¹⁵ -CH ₃
XII-43	Ph		Ph	H	H	H	H
XII-44			Ph	H	H	H	H
XII-45			Ph	H	H	H	H
XII-46			Ph	H	H	H	H
XII-47			Ph	H	H	H	H
XII-48			Ph	H	H	H	H

【0168】

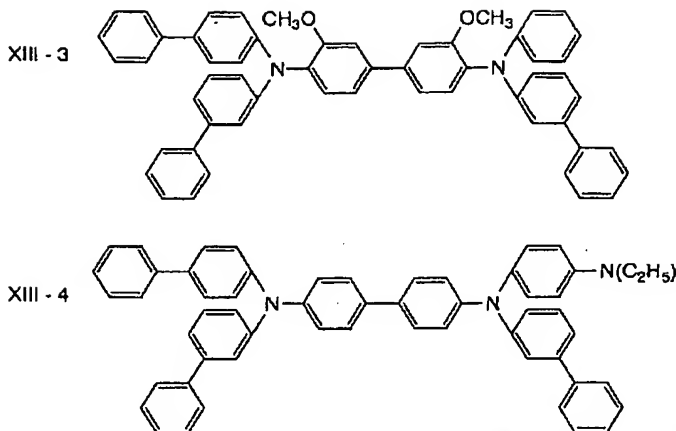


【0169】

【化102】

147

148



【0170】本発明の化合物は、Jean Piccard, Herr. Chim. Acta., 7, 789(1924)、Jean Piccard, J. Am. Chem. Soc., 48, 2878(1926)等に記載の方法に従って、あるいは準じて合成することができる。具体的には、目的とする化合物に応じ、ジ(ビフェニル)アミン化合物とジヨードビフェニル化合物、あるいはN, N'-ジフェニルベンジン化合物とヨードビフェニル化合物、などの組合せで、銅の存在下で加熱すること(ウルマン反応)によって得られる。

【0171】本発明の化合物は、質量分析、赤外吸収スペクトル(IR)、¹H核磁気共鳴スペクトル(NMR)等によって同定することができる。

【0172】これらの本発明の化合物は、640~2000程度の分子量をもち、190~300℃の高融点を有し、80~200℃の高ガラス転移温度を示し、通常の真空蒸着等により透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜として得られ、しかもそれが長期間に渡って維持される。なお、本発明の化合物のなかには融点を示さず、高温においてもアモルファス状態を呈するものもある。従ってバインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0173】本発明の化合物は1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0174】本発明の有機EL素子は、少なくとも1層の有機化合物層を有し、少なくとも1層の有機化合物層が本発明の有機EL素子用化合物を含有する。本発明の有機EL素子の構成例を図1に示す。同図に示される有機EL素子1は、基板2上に、陽極3、正孔注入輸送層4、発光層5、電子注入輸送層6、陰極7を順次有する。

【0175】発光層は、正孔(ホール)および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることが好ましい。正孔注入輸送層は、陽極からの正孔の注入を容易にする機能、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電子注入輸送層は、陰極からの電子の注入を容易に

する機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有するものであり、これらの層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送の各機能の高さを考慮し、必要に応じて設けられる。例えば、発光層に用いる化合物の正孔注入輸送機能または電子注入輸送機能が高い場合には、正孔注入輸送層または電子注入輸送層を設けずに、発光層が正孔注入輸送層または電子注入輸送層を兼ねる構成とすることができる。また、場合によっては正孔注入輸送層および電子注入輸送層のいずれも設けなくてよい。また、正孔注入輸送層および電子注入輸送層は、それぞれにおいて、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0176】発光層の厚さ、正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5~1000nm程度、特に10~200nmとすることが好ましい。

【0177】正孔注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10~10倍程度とすればよい。電子もしくは正孔の、各々の注入層と輸送層を分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で1000nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときの同じである。

【0178】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度(イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる)を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0179】本発明の化合物は、発光層、正孔注入輸送

層のいずれにも適用可能であるが、正孔注入輸送性が良好であるので、正孔注入輸送層に用いることが好ましい。

【0180】本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いる場合について説明する。正孔注入輸送層は、本発明の化合物を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングして形成すればよい。特に蒸着を行えば良好なアモルファス膜が得られる。

【0181】また、通常の有機EL素子に用いられている各種有機化合物、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報等に記載されている各種有機化合物を正孔注入輸送層に併用することができる。例えば、本発明の化合物以外の他の芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等を本発明の化合物と積層したり、混合したりしてもよい。

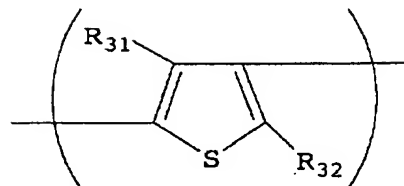
【0182】正孔注入輸送層を正孔注入層と正孔輸送層とに分けて設ける場合は、正孔注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陽極（ITO等）側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また陽極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順とすることによって、駆動電圧が低下し、電流リークやダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、均一かつピンホールフリーとすることができるため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。

【0183】本発明の化合物を主成分とする正孔注入輸送層に併用する有機化合物としては、ポリチオフェンが好ましく、薄膜性の良好な正孔注入層もしくは第一正孔注入輸送層としてポリチオフェンを陽極上に蒸着した後に、本発明の化合物を正孔輸送層もしくは第二正孔注入輸送層として積層することはイオン化ポテンシャルの点からさらに好ましい。

【0184】本発明に用いることが好ましいポリチオフェンとしては、化103で示される構造単位を有する重合体（以下、「重合体A」ともいう。）、化103で示される構造単位と化104で示される構造単位とを有する共重合体（以下、「共重合体B」ともいう。）および化105で示される重合体（以下、「重合体C」）から選択されるものが挙げられる。

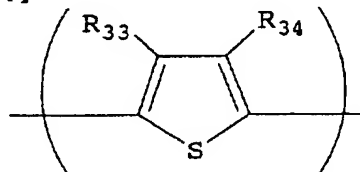
【0185】

【化103】



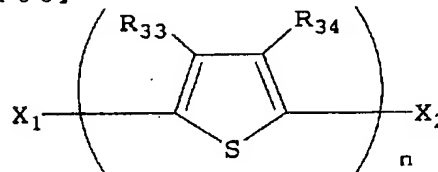
【0186】

【化104】



【0187】

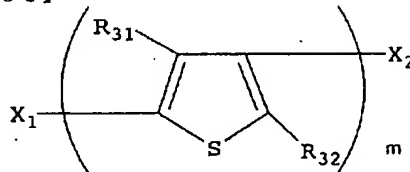
【化105】



【0188】まず、重合体Aについて説明する。重合体Aは化103の構造単位を有し、例えば化106で示されるものである。

【0189】

【化106】



【0190】化103、化106について記すと、R31およびR32はそれぞれ水素原子、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであってもよい。

【0191】R31およびR32で表される芳香族炭化水素基としては、無置換であっても置換基を有するものであってよく、炭素数6~15のものが好ましい。置換基を有するときの置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基の具体例としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0192】R31およびR32で表される脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられ、これらのものは無置換でも、置換基を有するものであってもよい。なかでも、炭素数1~6のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、i-プロピル

基、 π -ブチル基などが挙げられる。

【0193】 R_{31} 、 R_{32} としては、水素原子、芳香族炭化水素基が好ましく、特に水素原子が好ましい。

【0194】層中における重合体Aの平均重合度（化106のm）は4~100、好ましくは5~40、さらに好ましくは5~20である。この場合、化103で示される繰り返し単位が全く同一の重合体（ホモポリマー）であっても、化103において R_{31} と R_{32} の組合せが異なる構造単位から構成される共重合体（コポリマー）であつてもよい。共重合体としては、ランダム共重合体、
10 交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであつてもよい。

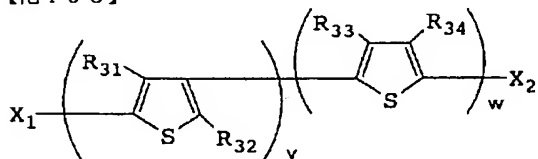
【0195】また、層中における重合体Aの重量平均分子量は300~10000程度である。

重合体	R_{31}	R_{32}	
A-1	H	H	(ホモポリマー)
A-2	H	Ph	(ホモポリマー)
A-3	Ph	H	(ホモポリマー)
A-4	Ph	Ph	(ホモポリマー)
A-5	H	CH ₃	(ホモポリマー)
A-6	H	t-C ₄ H ₉	(ホモポリマー)

【0200】次に、共重合体Bについて説明する。共重合体Bは化103の構造単位と化104の構造単位とを有し、例えば化108で示されるものである。

【0201】

【化108】



【0202】化103については重合体Aのものと同様である。従つて、化108中の R_{31} 、 R_{32} は化103のものと同様である。

【0203】また化104について記すと、 R_{33} および R_{34} は、それぞれ水素原子、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を表し、これらは同一でも異なるものであつてもよい。
40

【0204】 R_{33} 、 R_{34} で表される芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素基の具体例は、化103の R_{31} 、 R_{32} のところで挙げたものと同様のものを挙げることができる。また、 R_{33} 、 R_{34} の好ましいものも R_{31} 、 R_{32} と同様である。さらに、 R_{33} と R_{34} とは互いに結合して環を形成し、チオフェン環に縮合してもよい。この場合の縮合環としては、ベンゼン環等が挙げられる。この R_{33} 、 R_{34} については、化108においても同様である。

【0205】層中における共重合体Bの平均重合度（化
50

【0196】重合体Aの末端基（化106の X_1 および X_2 ）は、水素原子、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子である。この末端基は、一般に、重合体Aの合成の際の出発原料に依存して導入される。さらには重合反応の最終段階で他の置換基を導入することもできる。

【0197】なお、重合体Aは化103の構造単位のみで構成されることが好ましいが、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。

【0198】重合体Aの具体例を化107に示す。化107には化103ないし化106の R_{31} 、 R_{32} の組合せで示している。

【0199】

【化107】

108における $v+w$)は、重合体Aと同様に、4~100、好ましくは5~40、さらに好ましくは5~20である。また、化103の構造単位と化104の構造単位との比率は、化103の構造単位/化104の構造単位が、モル比で10/1~1/10程度である。

【0206】層中における共重合体Bの重量平均分子量は300~10000程度である。

【0207】また、共重合体Bの末端基（化108における X_1 および X_2 ）は重合体Aと同様のものであり、一般に、共重合体Bの合成の際の出発原料ないしその比率に依存する。

【0208】なお、共重合体Bは、重合体Aと同様に、化103の構造単位と化104の構造単位とで構成されることが好ましいが、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。また、共重合体Bは、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであつてもよく、化108の構造式はこのような構造を包含するものである。さらに、化103、化104の構造単位同士は、それぞれ同一であつても異なるものであつてもよい。

【0209】共重合体Bの具体例を化109に示す。化109には化103の R_{31} 、 R_{32} の組合せ、化104の R_{33} 、 R_{34} の組合せ、すなわち化108の R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 、 R_{34} の組合せで示している。

【0210】

【化109】

共重合体	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄
B-1	H	H	H	H
B-2	H	CH ₃	H	H
B-3	H	Ph	H	H
B-4	H	Ph	Ph	Ph

【0211】さらに、化105の重合体Cについて説明する。化105について記すと、R₃₃およびR₃₄は化104のものと同義であり、好ましいものも同様である。

【0212】X₁ およびX₂ は、それぞれ同一でも異なるものであってもよく、重合体A、共重合体Bの末端基と同様に、水素原子または塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子である。X₁ およびX₂ は重合体Cの合成の際の出発原料に依存する。

【0213】nは平均重合度を表し、層中では重合体A、共重合体Bと同様に4~100、好ましくは5~40、さらに好ましくは5~20である。この場合、R₃₃とR₃₄の組合せが同一の重合体（ホモポリマー）であつても、R₃₃とR₃₄の組合せが異なる共重合体（コポリマー）であつてもよい。共重合体としては、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体等のいずれであつてもよい。

【0214】また、層中における重合体Cの重量平均分子量は300~10000程度である。

重合体	R ₃₃	R ₃₄	
C-1	H	H	(ホモポリマー)
C-2	H	Ph	(ホモポリマー)
C-3	Ph	Ph	(ホモポリマー)
C-4	H	4-メキシルフェニル	(ホモポリマー)
C-5	CH ₃	CH ₃	(ホモポリマー)
C-6	H	CH ₃	(ホモポリマー)

【0219】本発明では、ポリチオフェンとして、上記重合体のうち重合体Cを用いることが特に好ましい。

【0220】ポリチオフェンは1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。

【0221】本発明に用いるポリチオフェンの融点は300℃以上、または融点を持たないものであり、真空蒸着によりアモルファス状態あるいは微結晶状態の良質な膜が得られる。

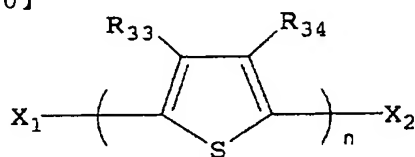
【0222】上記のように、本発明の化合物を正孔注入輸送層に用いる場合、発光層中には発光機能を有する化合物である蛍光性物質が含まれる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも

【0215】なお、重合体Cは化105に示すような構造であることが好ましいが、重合体A、共重合体Bと同様に、10モル%以下であれば他のモノマー成分を含有していてもよい。

【0216】重合体Cの具体例を化110、化111に示す。化110は化105と同じであり、化111には化110のR₃₃、R₃₄の組合せで示している。

【0217】

【化110】



【0218】

【化111】

も1種が挙げられる。その他トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の金属錯体色素、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。これらの有機蛍光体を蒸着するか、あるいは樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0223】電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであつてもよく、このような場合はトリス（8-

キノリノラト) アルミニウム等を使用することも好ましい。電子注入輸送層の形成も正孔注入輸送層や発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0224】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設ける場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、陰極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0225】また、有機化合物層には、一重項酸素クエンチャーが含有されていてもよい。

【0226】このようなクエンチャーとしては、ルブレンやニッケル錯体、ジフェニルイソベンゾフラン、三級アミン等が挙げられる。中でもルブレンは特に好ましい。このようなクエンチャーの含有量は、本発明の化合物と併用する場合、本発明の化合物の10モル%以下とすることが好ましい。

【0227】本発明では、ルブレンを有機化合物層にドーピングすることが好ましい。

【0228】ドーピングは有機化合物層全域に行ってよく、好ましくは、正孔注入輸送層全域とするのがよい。特にキャリア再結合領域、発光領域およびその近傍、例えば正孔注入輸送層の有機化合物層との接触界面にルブレンが存在することが好ましいと考えられるので必ずしも正孔注入輸送層全域とする必要はなく、正孔注入輸送層の、これに接する発光層(電子注入輸送層を兼ねる場合も含む。)、もしくは電子注入輸送層(正孔注入輸送層が発光層を兼ねる場合)側の半分の領域としてもよいが、通常は正孔注入輸送層全域とする。また、場合によっては、正孔注入輸送層全域または正孔注入輸送層の、これに接する発光層もしくは電子注入輸送層側の半分の領域と、発光層もしくは電子注入輸送層の正孔注入輸送層側半分の領域とすることもできる。特に、正孔注入輸送層において、本発明の化合物とルブレンとの併用は好ましい。

【0229】ルブレンのドーピング濃度は、ルブレンが濃度消光を起こすことから高濃度の使用は好ましくなく、ドーピング層全体に対し0.1~50wt%とすることが好ましく、さらには0.1~30wt%、特に0.1~20wt%とすることが好ましい。

【0230】本発明では、ルブレンのほか、他の蛍光性物質をドーピングしてもよい。

【0231】また、本発明では、本発明の化合物を含有する層と他の機能を有する化合物を含有する層との間に両方の化合物の混合物を含有する混合層を特に発光層として設けることが好ましい。さらには、発光強度を高めるために、その混合層に発光機能を有する化合物(蛍光性物質)をドーピングしてもよい。

【0232】特に、本発明の化合物が正孔注入輸送機能

を有する化合物であることから、電子注入輸送機能を有する化合物(発光機能を併せもつ化合物も含む。)との混合物を含有する層を発光層として設けることが好ましい。この混合に供する電子注入輸送機能を有する化合物は、前記の電子注入輸送用の化合物の中から選択して用いることができる。具体的には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を用いることが好ましい。

【0233】さらに、混合層において、正孔および電子注入輸送機能を有する化合物は各々1種のみを用いても2種以上併用してもよく、正孔注入輸送機能を有する化合物としては、本発明の化合物の他に前記の正孔注入輸送用の化合物から選択して用いることができる。

【0234】なかでも、特に、ポリチオフェンを用いた正孔注入輸送層上に本発明の化合物を用いた正孔注入輸送層を積層し、この正孔注入輸送層と電子注入輸送層との間に両者の混合層を発光層として介在させることが好ましい。

【0235】この場合の混合比は、キャリア移動度によるが、本発明の化合物が混合層全体に対し30~70wt%、さらには40~60wt%、特に50wt%程度(従って、通常本発明の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、30/70~70/30、さらには40/60~60/40、特に50/50程度)となるようにすることが好ましい。

【0236】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚みから、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましく、具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0237】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧(蒸発温度)が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。

【0238】なお、混合層は、発光層以外の有機化合物層にも用いることができる。ただし、素子中に存在する有機化合物層の一部とすることが好ましく、有機化合物層をすべて混合層とすると高輝度な均一発光が得られにくくなることもある。

【0239】本発明の化合物は好ましくは正孔注入輸送層に用いられるが、この正孔注入輸送層に接して設けられる発光層(電子注入輸送層を兼ねる場合も含む。)とのイオン化ポテンシャルI_pの差が0.25eV以上であることが好ましく、特に0.25~0.40eVであることが好ましい。

【0240】上記のイオン化ポテンシャルI_pの差は、本発明の化合物を含む層が正孔注入輸送機能を有する層であって、かつ発光層としても機能する層であるとき、

この層に接する層は電子注入輸送層であるので、この層との差とする。

【0241】なお、本発明の化合物のイオン化ポテンシャル I_p の絶対値は5.0～5.4eV程度である。

【0242】上記のイオン化ポテンシャル I_p は、白橋、磯部、宇田、電子材料、123(1985)の記載に従う低エネルギー電子分光装置「Model AC-1」(理研計器製)を用い、10～200nm厚の単層の蒸着膜をITO透明電極を有する基板やスライドガラスなどの上に成膜したサンプルを使用して測定した値である。

【0243】上記の低エネルギー電子分光装置は、図2に示す構成のものである。

【0244】図2に示すように、分光装置10は、紫外線ランプ11、モノクロメータ12、検出器13、低エネルギー電子計数装置14、制御装置15、演算表示装置16およびX-Yステージ17により構成され、X-Yステージ上にサンプルSを載置して測定を行うものである。

【0245】紫外線ランプ11には重水素ランプを用い、このランプから出た光をモノクロメータ12により200～360nmの任意の波長に分光し、サンプルS表面に照射する。200～360nmの光は、 $E = h\nu = hc/\lambda$ (E :エネルギー、 h :プランク定数、 ν :振動数、 λ :波長)の式を用いてエネルギーに換算すると、各々6.2～3.4eVとなる。この光を励起エネルギーの低い方から高い方に向かってスイープしていくと、あるエネルギーで光電効果による電子放出が始まる。このエネルギーが一般に光電の仕事関数といわれる値である。このようにして放出された光電子を検出器13および低エネルギー電子計数装置14を用いて計数し、バックランド補正やデッドタイム中の数え落としの補正などの演算をした後、図3に示すような励起エネルギー・放出電子量特性(基本特性)を演算表示装置16のディスプレイ上に表示する。

【0246】基本特性に示すように、この光電子放出率(Count Per Second: CPS)と励起エネルギー(eV)の関係は、縦軸を光電子放出率の n 乗(CPS) n とし、横軸を励起エネルギーとすると、直線関係で表すことができる。ここで、 n の値は通常1/2を採用している。

【0247】なお制御装置15は、モノクロメータ12の波長駆動、X-Yステージ17によるサンプル位置の制御および低エネルギー電子計数装置14の計数制御を行っている。

【0248】従って、本発明では、図3から得られる光電の仕事関数をイオン化ポテンシャル I_p とする。

【0249】なお、本発明の化合物を含む層に、さらに他の化合物が含有されているときであって、本発明の化合物を主成分(通常50wt%以上の含有量)とするときは、本発明の化合物の単層膜から得られたイオン化ポテ

ンシャル I_p の値をこの層のイオン化ポテンシャル I_p とみなすものとする。また、本発明の化合物を含む層と比較される層に2種以上の化合物が含有されるときも、主成分(通常50wt%以上の含有量)となる化合物の単層膜から得られたイオン化ポテンシャル I_p の値をこの層のイオン化ポテンシャル I_p とみなすものとする。

【0250】イオン化ポテンシャル I_p の絶対値は、本発明の化合物の単層膜の方が、比較対照される化合物の単層膜より小さいものとなる。

【0251】なお、混合層を介在させた構成では、このようなイオン化ポテンシャルの概念は適用しないものとする。

【0252】陰極には、仕事関数の小さい材料、例えば、Li、Na、Mg、Al、Ag、Inあるいはこれらの1種以上を含む合金を用いることが好ましい。また、陰極は結晶粒が細かいことが好ましく、特に、アモルファス状態であることが好ましい。陰極の厚さは10～1000nm程度とすることが好ましい。

【0253】有機EL素子を面発光させるためには、少なくとも一方の電極が透明ないし半透明である必要があり、上記したように陰極の材料には制限があるので、好ましくは発光光の透過率が80%以上となるように陽極の材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO、SnO₂、Ni、Au、Pt、Pd、ドーパントをドーパしたポリピロールなどを陽極に用いることが好ましい。また、陽極の厚さは10～500nm程度とすることが好ましい。また、素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして10～30V/□のITOが挙げられる。

【0254】基板材料に特に制限はないが、図示例では基板側から発光光を取り出すため、ガラスや樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0255】なお、基板に不透明な材料を用いる場合には、図1に示される積層順序を逆にしてもよい。

【0256】次に、本発明の有機EL素子の製造方法を説明する。

【0257】陰極および陽極は、蒸着法やスパッタ法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0258】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下(通常、下限値は0.001μm程度である。)の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0259】真空蒸着の条件は特に限定されないが、1

0^{-3} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は $0.1 \sim 1 \text{ nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くすることができる。

【0260】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましいが、予め混合してから蒸着してもよい。またこの他、溶液塗布法（スピコート、ディップ、キャスト等）ラングミュア・プロジェクト（LB）法などを用いることもできる。溶液塗布法では、ポリマー等のマトリクス物質中に本発明の化合物を分散させる構成としてもよい。

【0261】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動することもできる。印加電圧は、通常、 $2 \sim 20 \text{ V}$ 程度とされる。

【0262】なお、本発明の化合物は、ドナー性を有する有機半導体材料として有機EL素子以外の光電変換素子、例えば、光電池や光センサへの応用が可能である。さらには、アモルファス状態と結晶間の転移を利用したサーモクロミック材料としても有用である。

【0263】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を比較例とともに示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0264】＜実施例1＞

N, N, N', N'-テトラ（3-ビフェニル）ベンジジン（化合物No. I-1）の合成

2000mlの常圧水添装置にm-ニトロビフェニル250gの（1.26mol）、5% Pd-C12.5g、エタノール1250mlを仕込み、室温にて理論量の水素ガスを吸収させた。濾過して触媒を除去し、濾液を溶媒留去して、212gのm-アミノビフェニルを得た（収率99.9%）。さらに、m-ニトロビフェニルを254g（1.28mol）とした以外は同スケールにてもう1バッチ反応させて、215gのm-アミノビフェニルを得た（収率99.7%）。

【0265】10000mlの反応容器に、濃塩酸775ml、水775ml、氷775gを仕込み、m-アミノビフェニル125g（0.740mol）を加えて懸濁させた。これに 0°C 以下で亜硝酸ナトリウム56.3g

（0.816mol）の750ml水溶液を30分間滴下し、その後50分間同温にて攪拌した。得られたジアゾニウム塩水溶液に、 0°C 以下でヨウ化カリウム185g（1.12mol）の1250ml水溶液を1時間滴下した。滴下後1時間同温で攪拌し、室温に戻して2時間攪拌した。

【0266】反応溶液を酢酸エチル抽出し、有機層を水

洗、乾燥（硫酸マグネシウム）、溶媒留去し、粗結晶を得た。同スケールにてさらに1バッチ反応させ、得られた粗結晶を合わせてn-ヘキサンにてシリカゲルカラム精製し、297gのm-ヨードビフェニルを得た（2バッチ合わせての収率71.7%）。

【0267】2000mlの反応容器にm-アミノビフェニル140g（0.828mol）、m-ヨードビフェニル232g（0.829mol）、炭酸カリウム63.1g（0.457mol）、銅粉13.9g、ニトロベンゼン800mlを仕込み、Ar気流下で32時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/トルエン=4/1にてシリカゲルカラム精製し、44.5gのジ（3-ビフェニル）アミン（高純度品）を得た（収率16.7%）。

【0268】500mlの反応容器にジ（3-ビフェニル）アミン44.5g（0.139mol）、4,4'-ジヨードビフェニル27.6g（0.0680mol）、炭酸カリウム34.3g（0.249mol）、銅粉2.3g、ニトロベンゼン180mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/トルエン=3/1にてシリカゲルカラム精製し、30gの一次精製N, N, N', N'-テトラ（3-ビフェニル）ベンジジンを得た（収率55.7%）。これをトルエンにて再結晶精製し、純度99.58%品6.0gと純度99.23%品5.0gを得た（収率20.4%）。さらに、昇華精製を行い、純度99.99%品8.0gを得た。

【0269】質量分析： m/e 792 (M^{+})

赤外吸収スペクトル（IR）：図4

NMRスペクトル：図5

示差走査熱量測定（DSC）：融点 207.4°C 、ガラス転移温度 95.8°C

【0270】＜実施例2＞

N, N, N', N'-テトラ（4-ビフェニル）ベンジジン（化合物No. II-1）の合成

4-アミノビフェニル72.5gの（0.429mol）、4-ヨードビフェニル120g（0.429mol）、炭酸カリウム32.6g（0.236mol）、銅6.8g（0.107mol）、ニトロベンゼン430mlを仕込み、 210°C で一晩反応させた。反応後放冷し、減圧濾過にて銅塩類を除き、クロロホルムで洗浄後、濾液の溶媒を減圧留去した。残渣にメタノールを500ml加え冷却し、析出結晶を濾取した。得られた結晶49gをジメチルホルムアミド（DMF）250mlに加熱溶解し、水冷すると副生成物のトリビフェニルアミンが析出してくるため、濾取して除き、濾液を水1000mlに投入して析出した結晶を濾取、水洗、メタノール洗浄した。

【0271】得られた水分を含んだ結晶35gをトルエン750mlで再結晶して、黄緑色リン片状晶のジ(4-ビフェニル)アミンを得た。母液は濃縮して二次晶を採取した。収量は19gであった(収率13.8%)。

【0272】ジ(4-ビフェニル)アミン15g(0.0467mol)、4,4'-ジヨードビフェニル9.5g(0.0234mol)、炭酸カリウム9.7g(0.0702mol)、銅0.74g(0.0117mol)、ニトロベンゼン76mlを仕込み、220℃で2昼夜反応させた。反応後DMFを750ml加え、熱時濾過して銅塩類を除き、濾液を冷却し、析出結晶を濾取した。得られた水を含んだ結晶25gを100倍量のトルエンで3回再結晶を繰り返して、目的物である淡黄色品のN, N', N'-テトラ(4-ビフェニル)ベンジジンを得た(収量9g、収率48.6%)。さらに、昇華精製を行い、純度99.99%品を得た。

【0273】質量分析:m/e 792 (M⁺)

赤外吸収スペクトル(IR):図6

NMRスペクトル:図7

示差走査熱量測定(DSC):融点 267.7℃, ガラス転移温度 131.8℃

【0274】<実施例3>

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-ビフェニル)ベンジジン(化合物No. VII-1)の合成

10000mlの反応容器に、濃塩酸155ml、水155g、氷155gを仕込み、m-アミノビフェニル25g(0.148mol)を加えて懸濁させた。これに0℃以下で亜硝酸ナトリウム11.3g(0.164mol)の150ml水溶液を30分間滴下し、その後50分間同温にて攪拌した。得られたジアゾニウム塩水溶液に、0℃以下でヨウ化カリウム37g(0.223mol)の250ml水溶液を1時間滴下した。滴下後1時間同温で攪拌し、室温に戻して2時間攪拌した。反応溶液を酢酸エチル抽出し、有機層を水洗、乾燥(硫酸マグネシウム)、溶媒留去し、粗結晶を得た。

【0275】これをn-ヘキサンにてシリカゲルカラム精製し、28gのm-ヨードビフェニルを得た。

【0276】300mlの反応容器にN, N'-ジフェニルベンジジン10g(0.0298mol)、m-ヨードビフェニル25g(0.0893mol)、炭酸カリウム12.3g(0.0891mol)、銅粉2.6g、ニトロベンゼン150mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/酢酸エチル=5/1にてシリカゲルカラム精製し、15gの一次精製N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(3-ビフェニル)ベンジジンを得た(収率78.8%)。これをトルエンにて再結晶精製し、10.6gの純度99.9%品を得た(収率55.6%)。さらに昇華精製を行い、純度99.99%品を得た。

【0277】質量分析:m/e 640 (M⁺)

赤外吸収スペクトル(IR):図8

NMRスペクトル:図9

示差走査熱量測定(DSC):融点 189.8℃, ガラス転移温度 83.6℃

【0278】<実施例4>

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[-4'-(N-フェニル-N-3-メチルフェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]ベンジジン(化合物No. X-10)の合成

500mlの反応容器にN, N'-ジフェニルベンジジン33.6g(0.10mol)、m-ヨードトルエン25.0g(0.11mol)、炭酸カリウム27.6g(0.2mol)、銅粉2.6g、ニトロベンゼン200mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/トルエン=1/2にてシリカゲルカラム精製を2回行い、28.10gのN, N'-ジフェニル-N[-4-(N-フェニル-N-3-メチルフェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]ベンジジンを得た(収率42%)。

【0279】500mlの反応容器に4,4'-ジヨードビフェニル8.1g(0.02mol)、N, N'-ジフェニル-N[-4-(N-フェニル-N-3-メチルフェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]ベンジジン28.1g(0.02mol)、炭酸カリウム11.04g(0.08mol)、銅粉1.0g、ニトロベンゼン100mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/トルエン=2/1にてシリカゲルカラム精製を2回行い、11.62gの高純度のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[-4'-(N-フェニル-N-3-メチルフェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]ベンジジンを得た(収率58%)。これをヘキサンとトルエンとの混合溶媒にて再結晶精製し、7.3gの純度99.9%の淡黄色の透明のアモルファス状態の固体を得た。

【0280】質量分析:m/e 1002 (M⁺)

赤外吸収スペクトル(IR):図10

NMRスペクトル:図11

示差走査熱量測定(DSC):融点は観測されなかった(初期の状態からアモルファスであった)。

ガラス転移温度 132℃

【0281】<実施例5>

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス[-4'-(N, N'-ジ-3-ビフェニルアミノ)ビフェニル-4-イル]ベンジジン(化合物No. X-3)の合成

300mlの反応容器にジ(3-ビフェニル)アミン16.1g(0.050mol)、4,4'-ジヨードビフェニル20.3g(0.050mol)、炭酸カリウム1

3.8g (0.10mol)、銅粉1.0g、ニトロベンゼン100mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をn-ヘキサン/トルエン=5/1にてシリカゲルカラム精製し、12.0gの4'-[N,N'-ジ(3-ピフェニル)アミノ]-4-ヨード-1,1'-ビフェニルを得た(収率40%)。

【0282】300mlの反応容器に4'-[N,N'-ジ(3-ピフェニル)アミノ]-4-ヨード-1,1'-ビフェニル12.0g (0.020mol)、N,N'-ジフェニルベンジジン3.03g (0.009mol)、炭酸カリウム5.52g (0.04mol)、銅粉0.5g、ニトロベンゼン100mlを仕込み、Ar気流下で24時間加熱還流させた。反応終了後、濾過して不溶物を除き、濾液を溶媒留去した。得られた残渣をトルエン/n-ヘキサン=2/1にてシリカゲルカラム精製を2回行い、6.90gのN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス[-4'-(N,N'-ジ-3-ピフェニル)アミノ]ピフェニル-4-イル]ベンジジンを得た(収率60%)。これをトルエンにて再結晶精製し、5.2gの純度99.9%の淡黄色の透明のアモルファス状態の固体を得た。この化合物についても、実施例4と同様に、質量分析、IR、NMRによって同定した。

【0283】なお、化31~化102に示される他の化合物も上記の方法に準じて合成し、質量分析、IR、NMRによって同定した。

【0284】<実施例6>厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥してUV/O₃洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0285】次いで、実施例1の化合物を蒸着速度0.2nm/secで55nmの厚さに蒸着し、透明なアモルファス状態の薄膜を得た。これを大気中より過酷な条件である30℃-100%RHおよび60℃-90%RHの恒温槽に10カ月間以上放置しても結晶化は起こらず、安定なアモルファス状態を維持しており、高い薄膜形成能および放置安定性を示した。また、同様にして作製した膜について、低エネルギー電子分光装置AC-1(理研計器製)でイオン化ポテンシャルIpを測定したところ、5.35eVであった。

【0286】<実施例7>実施例2および実施例3の化合物についても、実施例6と同様に実験したところ実施例6と同様、10カ月間以上放置しても結晶化は起こらなかった。また蒸着膜のIpは、それぞれ5.36eVおよび5.38eVであった。

【0287】<実施例8>実施例4および実施例5の化合物について実施例6と同様に実験したところ実施例6と同様、10カ月間以上放置しても結晶化は起こらな

った。また蒸着膜のIpは、それぞれ5.32eVおよび5.28eVであった。

【0288】<比較例1>実施例1の化合物の代わりに、化合物①N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(融点:171.2℃、ガラス転移温度:61.3℃)、あるいは、化合物②1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン(融点:187.8℃、ガラス転移温度:79.9℃)を用いた以外は、実施例6と同様な方法にて薄膜を作製し、30℃-100%RHの恒温槽に放置した。実施例6~8よりも、温度的に緩やかな環境条件に放置したにもかかわらず、化合物①は3日目に、化合物②は30日目には結晶化が始まった。

【0289】また、実施例6と同様に化合物①と化合物②についてIpを測定したところ化合物①、②ともに5.40eVであった。

【0290】<実施例9>厚さ200nmのITO透明電極(陽極)を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥してUV/O₃洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0291】まず、実施例1の化合物を蒸着速度0.2nm/secで75nmの厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0292】次いで、減圧状態を保ったまま、トリス(8-キノリノラト)アルミニウムを蒸着速度0.2nm/secで50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0293】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg(重量比10:1)を蒸着速度0.2nm/secで200nmの厚さに蒸着して陰極とし、有機EL素子を得た。

【0294】このEL素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.5V、400cd/m²の黄緑色(発光極大波長λ_{max}=500nm)の発光が確認された。輝度の半減時間は600時間で、その間の駆動電圧の上昇は4.0Vであった。また、発光層としたトリス(8-キノリノラト)アルミニウムの蒸着膜のIpは5.64eVであり、正孔注入輸送層とした実施例1の化合物との差は、0.29eVであった。

【0295】<実施例10、11>実施例9において、実施例1の化合物の代わりに実施例2の化合物または実施例3の化合物を用いて同様にEL素子を得、同様に特性を調べた。

【0296】<比較例2、3>実施例9において、実施例1の化合物の代わりに比較例1の化合物①または②を用いて同様にEL素子を得、同様に特性を調べた。

【0297】実施例9~11、比較例2~3について特

性をまとめて表 1 に示す。

【0298】

【表 1】

表 1

	化 合 物	初 期		輝度半減時		I p 差 (eV)
		輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例 9	実施例 1	400	6.5	600	4.0	0.29
実施例 10	実施例 2	420	6.5	620	4.1	0.28
実施例 11	実施例 3	380	6.6	500	3.8	0.26
比較例 2	①	300	5.2	120	7.6	0.24
比較例 3	②	360	8.5	<19*	絶縁破壊	0.24

* 3 時間後には駆動電圧が 11.5V に上昇し、翌日 (19 時間後) には絶縁破壊していた。

【0299】<実施例 12、13>実施例 9 において、実施例 1 の化合物の代わりに実施例 4 または実施例 5 の化合物を用いて同様に EL 素子を得、同様に特性を調べたところ、いずれにおいても実施例 9 と同等以上の良好な結果を示した。なお、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムとの I p の差は、実施例 4 の化合物で 0.32 eV、実施例 5 の化合物で 0.36 eV であった。

【0300】<実施例 14>厚さ 200 nm の ITO 透明電極 (陽極) を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥して UV/O₃ 洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、1×10⁻⁴ Pa 以下まで減圧した。

【0301】まず、ポリ (チオフェン-2,5-ジイル) を蒸着速度 0.1 nm/sec で 20 nm の厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。

【0302】次いで、減圧状態を保ったまま、実施例 1 の化合物を蒸着速度 0.2 nm/sec で 55 nm の厚さに蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。

【0303】さらに、減圧状態を保ったまま、トリス (8-キノリノラト) アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0304】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg (重量比 10:1) を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm

の厚さに蒸着して陰極とし、有機 EL 素子を得た。

【0305】この EL 素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下 10 mA/cm² の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、6.0 V、350 cd/m² の黄緑色 (発光極大波長 λ_{max} = 500 nm) の発光が確認された。輝度の半減時間は 1600 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 2.3 V であった、また、ダークスポットの出現および成長は全くなかった。

【0306】さらにその後も電流リークは起こらず、安定な発光を示した。

【0307】これらの結果は、ディスプレイとして応用するための必要条件を十分に満たしているが、寿命試験を加速する意味から、さらに高電流密度 (40 mA/cm²) で連続駆動させた。初期には 1400 cd/m² の高輝度を示し、その半減時間は 400 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 5.0 V であった。

【0308】<実施例 15、16>実施例 14 において、実施例 1 の化合物の代わりに、実施例 2 の化合物または実施例 3 の化合物を用いて同様に EL 素子を得、電流密度 10 mA/cm² の条件で同様に特性を調べた。

【0309】実施例 14~16 について電流密度 10 mA/cm² の条件での特性をまとめて表 2 に示す。

【0310】

【表 2】

	化 合 物	初 期		輝度半減時		I p 差 (eV)
		輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例 14	実施例 1	350	6.0	1600	2.3	0.29
実施例 15	実施例 2	360	5.8	1800	2.5	0.28
実施例 16	実施例 3	330	5.8	1500	2.3	0.26

【0311】<実施例 17、18>実施例 14 において、実施例 1 の化合物の代わりに、実施例 4 の化合物ま

たは実施例 5 の化合物を用いて同様に E L 素子を得、電流密度 10 mA/cm^2 の条件で同様に特性を調べたところ、いずれにおいても実施例 14 と同等以上の良好な結果を示した。

【0312】＜実施例 19＞厚さ 200 nm の I T O 透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥して UV/O_3 洗浄した後、蒸着装置の基板ホルダーに固定して、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した。

【0313】まず、実施例 1 の化合物とルブレンをそれぞれ 0.2 nm/sec 、 0.02 nm/sec の蒸着速度でトータル 75 nm の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0314】次いで、減圧状態を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/sec で 50 nm の厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0315】さらに、減圧状態を保ったまま、 MgAg （重量比 $10:1$ ）を蒸着速度 0.2 nm/sec で 200 nm の厚さに蒸着して陰極とし、有機 E L 素子を得た。

【0316】この E L 素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下 10 mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、 6.2 V 、 550 cd/m^2 の黄色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ）の発光が確認された。輝度の半減時間は 1500 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 2.8 V であった。

10 【0317】＜実施例 20、21＞実施例 19 において、実施例 1 の化合物の代わりに、実施例 2 の化合物または実施例 3 の化合物を用いて同様に E L 素子を得、同様に特性を調べた。

【0318】実施例 19～21 について特性をまとめて表 3 に示す。

【0319】
【表 3】

表 3

	化合物	初期		輝度半減時		I p 差 (eV)
		輝度 (cd/m^2)	電圧 (V)	経過時間 (hr)	上昇電圧 (V)	
実施例 19	実施例 1	550	6.2	1500	2.8	0.29
実施例 20	実施例 2	580	6.1	1600	3.0	0.28
実施例 21	実施例 3	530	6.2	1300	2.9	0.26

【0320】＜実施例 22、23＞実施例 19 において、実施例 1 の化合物の代わりに、実施例 4 の化合物または実施例 5 の化合物を用いて同様に E L 素子を得、同様に特性を調べたところ、実施例 19 と同等以上の良好な結果を示した。

【0321】＜実施例 24＞厚さ 200 nm の I T O 透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥して UV/O_3 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した。

【0322】まず、ポリ（チオフェン-2，5-ジイル）を蒸着速度約 0.1 nm/sec で約 20 nm の厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。

【0323】次いで真空槽を大気下に戻し、再び真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下まで減圧した後、実施例 1 の化合物とルブレンをそれぞれ蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/sec}$ 、 $0.01 \sim 0.02 \text{ nm/sec}$ でトータル約 55 nm の厚さに共蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。

【0324】さらに、減圧状態を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウムを蒸着速度 $0.1 \sim 0.2 \text{ nm/sec}$ で約 50 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送・発光層とした。

【0325】さらに、減圧状態を保ったまま、 MgAg

（重量比 $10:1$ ）を蒸着速度 0.2 nm/sec で約 200 nm の厚さに蒸着して陰極とし、E L 素子を得た。

30 【0326】この E L 素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下 10 mA/cm^2 の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、 6.2 V 、 420 cd/m^2 の黄色（発光極大波長 $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ ）の発光が確認された。輝度の半減時間は 2000 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 4.9 V であった。

【0327】これらの結果は、ディスプレイとして応用するための必要条件を十分に満たしているが、寿命試験を加速する意味から、さらに高電流密度（ 40 mA/cm^2 ）で連続駆動させた。初期には 1490 cd/m^2 の高輝度を示し、その半減時間は 500 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 3.5 V であった。

40 【0328】＜実施例 25＞実施例 24 において、第二正孔注入輸送層に用いた実施例 1 の化合物の代わりに実施例 4 の化合物を用いるほかは同様に E L 素子を得た。この E L 素子について実施例 24 と同様に特性を調べたところ、実施例 24 と同等以上の良好な結果を示した。

【0329】＜実施例 26＞厚さ 200 nm の I T O 透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、 UV/O_3 洗浄し

た後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、真空槽を 1×10^{-4} Pa 以下まで減圧した。

【0330】まず、実施例1の化合物を蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/sec で約 55 nm/sec の厚さに蒸着し、正孔注入輸送層とした。

【0331】さらに、減圧状態を保ったまま、前記正孔注入輸送材料と電子注入輸送材料としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムをほぼ同じ蒸着速度（ $0.1 \sim 0.2$ nm/sec）で共蒸着して、混合層を発光層として約 40 nm の厚さに形成した。

【0332】さらに、減圧状態を保ったまま、前記電子注入輸送材料を蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/sec で約 30 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0333】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg（重量比 $10:1$ ）を蒸着速度 0.2 nm/sec で約 200 nm の厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。

【0334】このEL素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下 10 mA/cm² の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、 6.7 V、 470 cd/m² の黄緑色（発光極大波長 $\lambda_{\max} = 500$ nm）の発光が確認された。輝度の半減時間は 2000 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 3.0 V であった。

【0335】＜実施例27＞実施例26において、正孔注入輸送層および混合層（発光層）に用いた実施例1の化合物の代わりに実施例4の化合物を用いる場合は同様にEL素子を得た。このEL素子について実施例26と同様に特性を調べたところ、実施例26と同等以上の良好な結果を示した。

【0336】＜実施例28＞厚さ 200 nm のITO透明電極（陽極）を有するガラス基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄した。その基板を煮沸エタノール中から引き上げて乾燥してUV/O₃ 洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、真空槽を 1×10^{-4} Pa 以下まで減圧した。

【0337】まず、ポリ（チオフェン-2,5-ジイル）を蒸着速度約 0.1 nm/sec で 20 nm の厚さに蒸着し、第一正孔注入輸送層とした。

【0338】次いで真空槽を大気下に戻し、再び真空槽を 1×10^{-4} Pa 以下まで減圧した後、実施例1の化合物を蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/sec で約 35 nm の厚さに蒸着し、第二正孔注入輸送層とした。

【0339】さらに、減圧状態を保ったまま、前記第二正孔注入輸送材料と電子注入輸送材料としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウムをほぼ同じ蒸着速度（ $0.1 \sim 0.2$ nm/sec）で共蒸着して、混合層を発光層として約 40 nm の厚さに形成した。

【0340】さらに、減圧状態を保ったまま、前記電子注入輸送材料を蒸着速度 $0.1 \sim 0.2$ nm/sec で約 30 nm の厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0341】さらに、減圧状態を保ったまま、MgAg

（重量比 $10:1$ ）を蒸着速度 0.2 nm/sec で約 200 nm の厚さに蒸着して陰極とし、EL素子を得た。

【0342】このEL素子に直流電圧を印加し、乾燥雰囲気下 10 mA/cm² の一定電流密度で連続駆動させた。初期には、 6.1 V、 350 cd/m² の黄緑色（発光極大波長 $\lambda_{\max} = 500$ nm）の発光が確認された。輝度の半減時間は 3000 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 5.0 V であった。

【0343】＜実施例29＞実施例28において、混合層の膜厚を 10 nm とする場合は同様にEL素子を得、同様に特性を評価した。この結果、初期には 6.2 V、 360 cd/m² の黄緑色（発光極大波長 $\lambda_{\max} = 500$ nm）の発光が確認された。輝度の半減時間は 2100 時間で、その間の駆動電圧の上昇は 3.3 V であった。

【0344】＜実施例30＞実施例28において、第二正孔注入輸送層および混合層（発光層）に用いた実施例1の化合物の代わりに実施例4の化合物を用いる場合は同様にEL素子を得た。このEL素子について実施例28と同様に特性を調べたところ、実施例28と同等以上の良好な結果を示した。

【0345】なお、上記実施例9～30において、上記の本発明の化合物のほか、例示した本発明の化合物の1種以上を同様に用いて同様に種々のEL素子を得、同様に特性を評価したところ、素子の構成に応じた同様の結果を示した。

【0346】

【発明の効果】本発明の化合物は、融点やガラス転移温度が高く、その蒸着等により成膜される薄膜は、透明で室温以上でも安定なアモルファス状態を形成し、平滑で良好な膜質を示す。従ってバインダー樹脂を用いることなく、それ自体で薄膜化することができる。

【0347】また本発明の有機EL素子は、上記化合物を含む有機EL素子用化合物を有機化合物層、特に好ましくは正孔注入輸送層に用いるため、ムラのない均一な面発光が可能であり、高輝度が長時間に渡って安定して得られ、耐久性・信頼性に優れる。

【0348】特に、正孔注入輸送層を2層として、1層に本発明の化合物を用い、他の1層にポリチオフェンを用いた本発明の有機EL素子では、駆動電圧やその上昇を低く抑えることができ、長時間に渡ってダークスポットの発生がなく、かつ安定した発光を保つことができる。

【0349】さらには、本発明の有機EL素子は I_p の差が最適化された素子構造を取っているため、初期の輝度低下が抑制され、発光寿命が延びる。

【0350】また、ルブレンをドープしたものでは初期の輝度が高くなるとともに発光寿命が延びる。

【0351】さらに、本発明の化合物と電子注入輸送機能を有する化合物との混合層を発光層としたものでも発光寿命が延びる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の有機 EL 素子の構成例を示す側面図である。

【図 2】低エネルギー電子分光装置の構成を示すブロック図である。

【図 3】励起エネルギーと電子イールドとの関係を示すグラフである。

【図 4】実施例 1 の本発明の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図 5】実施例 1 の本発明の化合物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 6】実施例 2 の本発明の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図 7】実施例 2 の本発明の化合物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 8】実施例 3 の本発明の化合物の赤外吸収スペクトルを示す図である。

【図 9】実施例 3 の本発明の化合物の NMR スペクトルを示す図である。

【図 10】実施例 4 の本発明の化合物の赤外吸収スペク

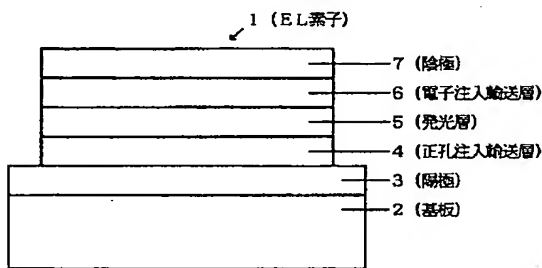
トルを示す図である。

【図 11】実施例 4 の本発明の化合物の NMR スペクトルを示す図である。

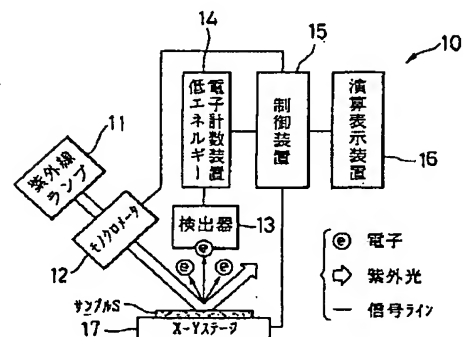
【符号の説明】

- 1 EL 素子
- 2 基板
- 3 陽極
- 4 正孔注入輸送層
- 5 発光層
- 6 電子注入輸送層
- 7 陰極
- 10 低エネルギー電子分光装置
- 11 紫外線ランプ
- 12 モノクロメータ
- 13 検出器
- 14 低エネルギー電子計数装置
- 15 制御装置
- 16 演算表示装置
- 17 X-Y ステージ

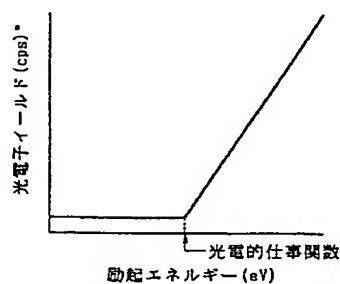
【図 1】



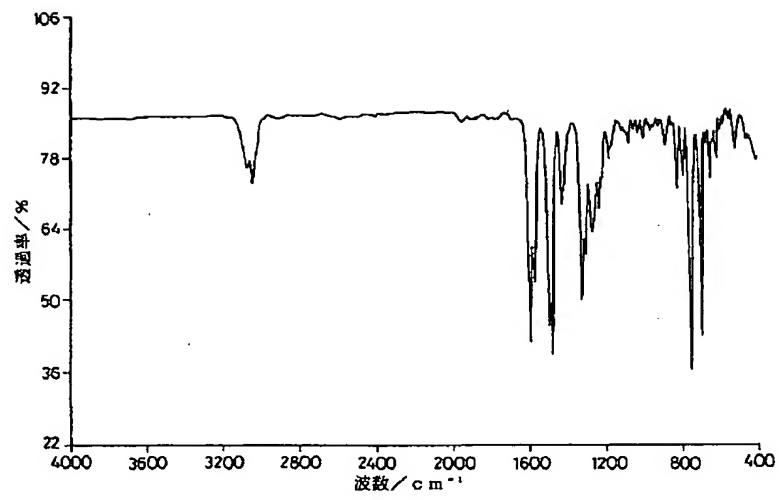
【図 2】



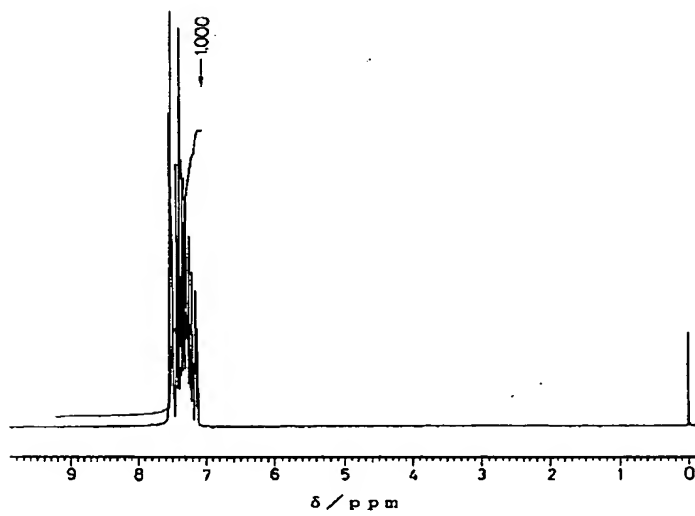
【図 3】



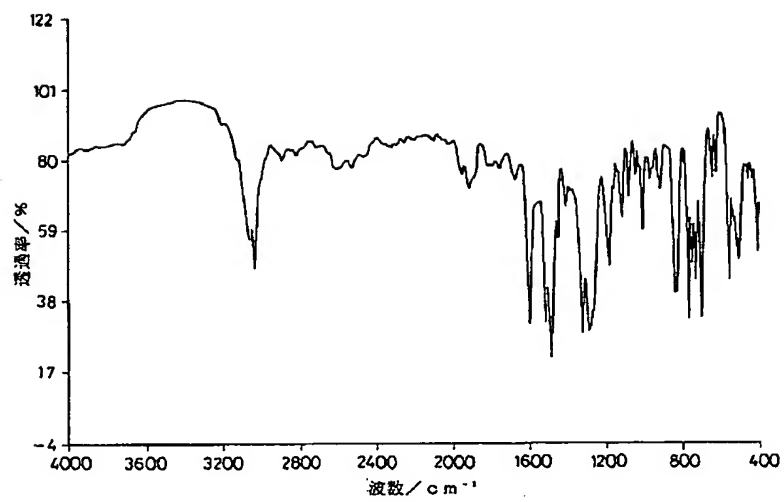
【図 4】



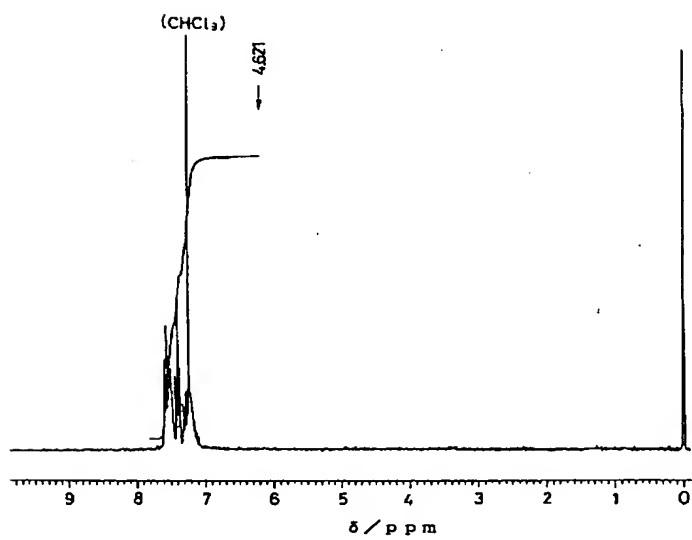
【図 5】



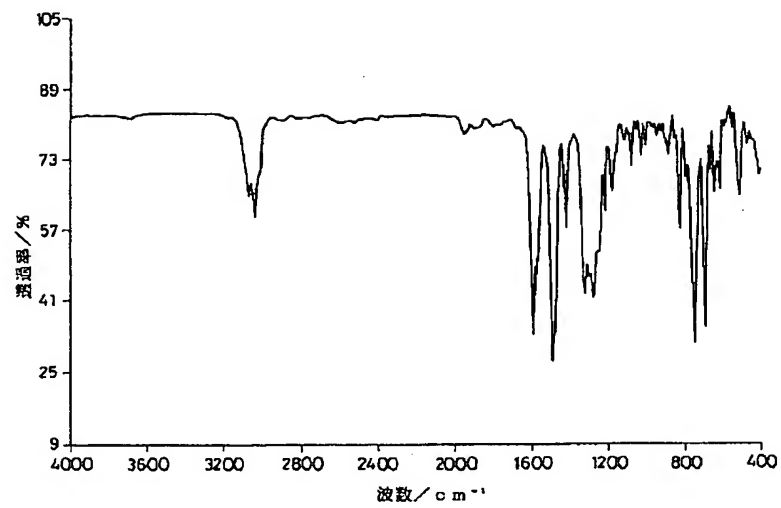
【図6】



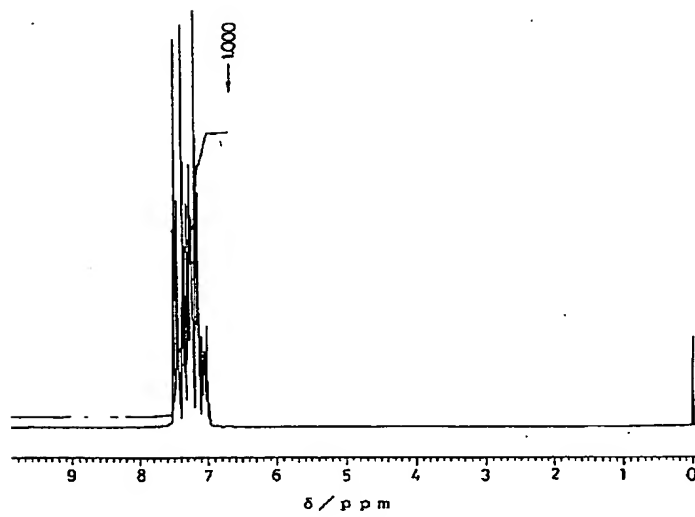
【図7】



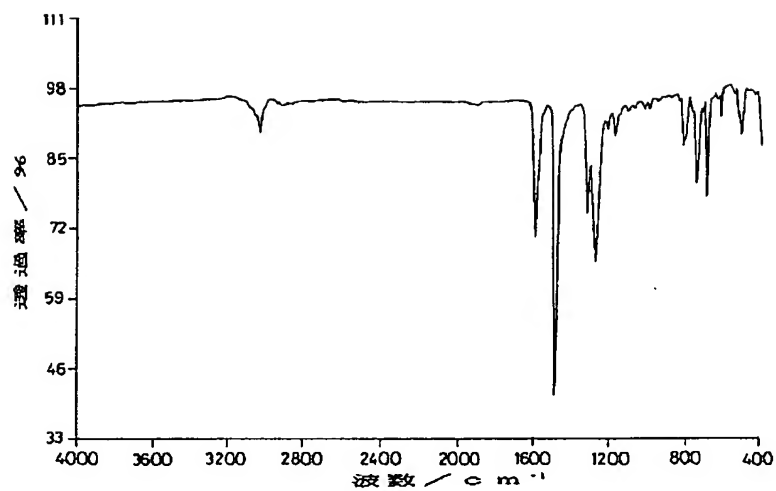
【図8】



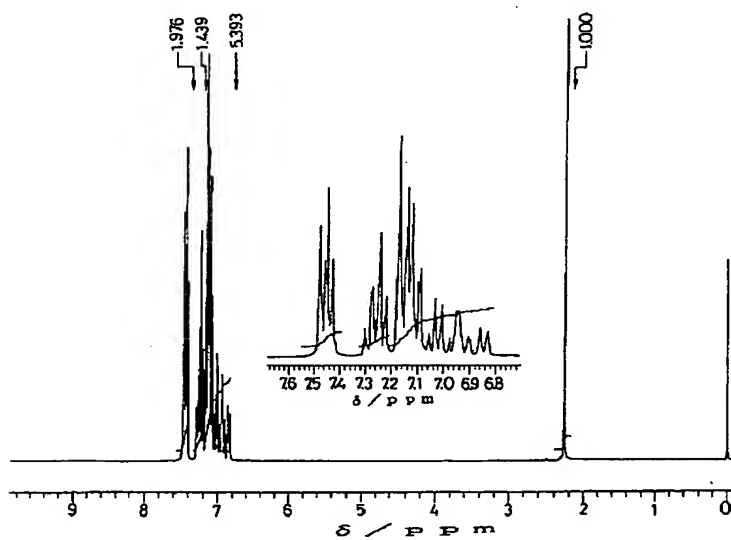
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C09K 11/06

H01L 51/00

H05B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 9280-4H